



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Ciências

Monitorização de metais pesados durante tratamento electroquímico em lixiviados de aterros sanitários

Alexandra Daniela Bispo David Matos Fonseca

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Biotechnologia
(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutora Maria José Alvelos Pacheco
Co-orientador: Prof. Doutora Ana Maria Carreira Lopes

Covilhã, Junho de 2013

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original”

Albert Einstein

Agradecimentos

Seria injusta se atribuisse a elaboração desta dissertação somente a mim, como ser único e independente, pois sozinha jamais seria capaz de alcançar este objectivo. Por isso, gostaria de expressar um agradecimento a algumas pessoas e entidades.

Em primeiro lugar, agradeço à Universidade da Beira Interior, instituição que me acolheu e disponibilizou o espaço e meios para a concretização deste trabalho. À Fundação para a Ciência e a Tecnologia, FCT, pelo financiamento dos projetos PEst-OE/CTM/UI0195 /2011, da Unidade de Materiais Têxteis e Papeleiros, e PTDC/AAC-AMB/103112/2008, que permitiu a realização deste trabalho.

Agradeço à minha orientadora Professora Doutora Maria José Alvelos Pacheco, pelos conselhos sábios que me prestou, pois a realização deste trabalho ofereceu-me uma experiência produtiva e enriquecedora no sentido de poder alargar os meus conhecimentos. Muito obrigado pela competência com que orientou esta tese e pela disponibilidade e tempo que gentilmente me dedicou, transmitindo-me os melhores e mais úteis ensinamentos, com dedicação, compreensão e amizade. Estou-lhe muito grata.

De uma maneira especial, quero agradecer à minha co-orientadora Professora Doutora Ana Maria Carreira Lopes, pela qualidade dos seus ensinamentos, por toda a disponibilidade, dedicação e auxílio que me prestou. Um muito obrigado pelas palavras de incentivo e motivação ao longo de todo o percurso académico. Agradeço também à Professora Doutora Lurdes Ciriaco, pela sua amável atenção.

Não poderia deixar de agradecer a todos os meus colegas de laboratório, em especial um muito obrigado à Annabel Fernandes, Edite Catalão e Dália Santos, que sempre me ajudaram a ultrapassar os obstáculos com um sorriso nos lábios, que tornaram agradáveis e divertidos os dias de trabalho. Agradeço à D. Graça por todo o carinho e simpatia.

Agradeço aos meus pais, à minha avó e aos meus irmãos o incentivo, carinho, confiança, amizade, e a presença nos momentos mais difíceis. Um enorme agradecimento à minha bisavó por tudo o que sempre fez por mim, pois sem todo o seu esforço não teria sido possível alcançar esta meta. A grandeza de uma pessoa não se mede pelo espaço que ocupa no nosso coração, mas sim, pelo vazio que deixa quando está distante. *“Aqueles que passam por nós não vão sós, não nos deixam sós. Deixam um pouco de si e levam um pouco de nós.” (Antoine de Saint-Exupéry)*

Aos meus colegas de curso pelo apoio e disponibilidade prestada nos bons e maus momentos desta caminhada. À Vera Costa, Adriana Afonso e Bárbara Sofia, amigas queridas sempre prestáveis, pela amizade, partilha de vivências, pelas horas de lazer e descontração que me proporcionaram. Do fundo do meu coração, um muito obrigado a todos.

Resumo

Os resíduos sólidos, alguns deles contendo metais pesados, são depositados em aterros sanitários municipais. Estes metais pesados podem permanecer presos em aterros e, eventualmente, ser lançados para o ambiente, devido à geração de lixiviados causados pela percolação da água através dos resíduos sólidos. Muitos dos metais pesados presentes nos lixiviados são poluentes ambientais problemáticos, com efeitos tóxicos conhecidos em seres vivos. Assim, os lixiviados têm que ser tratados para a remoção dos metais pesados antes de serem descarregados para águas superficiais. Os tratamentos de lixiviados para reduzir os altos teores de matéria orgânica em simultâneo com metais pesados representam um grande desafio.

No presente trabalho, o efeito sinérgico da combinação da electrocoagulação, utilizando ânodos de consumíveis de ferro, seguido por oxidação anódica, com ânodos de diamante dopado com boro, foi usada e, os conteúdos de carência química de oxigénio e de metais pesados (Fe, Cr e Zn) foram avaliados. Os ensaios de electrocoagulação foram realizados com amostras de lixiviado com pH inicial de 6 e pH natural (8,5), durante 2 e 3 horas, a um potencial aplicado de 2,5 A. Os efluentes da electrocoagulação foram, então, submetidos a oxidação anódica durante 8 horas, a uma intensidade de corrente de 0,6, 1,0 ou 1,4 A. Ambos os métodos electroquímicos foram realizados em modo descontínuo. Posteriormente, foram efectuados estudos sistemáticos de electrocoagulação de lixiviados de aterros sanitários, realizados a diferentes valores de pH inicial, seguidos de oxidação anódica, e em que foram recolhidas amostras ao longo do ensaio para tentar compreender o mecanismo de remoção dos metais ao longo dos ensaios.

Após 3h de electrocoagulação, para a amostra de lixiviado com pH inicial de 6 e pH natural (8,5), as remoções de CQO foram, respectivamente, 41% e 45%, e após a oxidação anódica, a remoção de CQO foi superior a 77%, em ambos os casos. Nos ensaios de electrocoagulação, foi observado um aumento do teor inicial de ferro devido à oxidação do ferro do ânodo consumível. Este aumento foi maior no ensaio realizado a pH 6, devido à dissolução adicional dos eléctrodos pelo efeito ácido. O teor de ferro diminui durante o tratamento por oxidação anódica. O crómio teve remoções superiores a 70% no ensaio de electrocoagulação e, o zinco deu sempre origem a remoções superiores a 55%. Na aplicação de tratamento por oxidação anódica, obtiveram-se remoções de 85%, 69% e 6% para o ferro, zinco e crómio, respectivamente. Na aplicação do tratamento combinado de electrocoagulação seguido de oxidação anódica, obtiveram-se remoções acima de 83% para o crómio e 98% para o zinco, para ambos os pH estudados.

Palavras-chave

Metais pesados; Lixiviados; Electrocoagulação; Oxidação anódica; BDD

Abstract

Solid wastes, some of them containing heavy metals, are disposed in municipal sanitary landfills. These heavy metals can remain trapped in landfills and eventually be released to the environment, due to generation of leachates caused by the water percolation through the solid waste. Many of the heavy metals present in leachates are problematic environmental pollutants, with well-known toxic effects on living beings. Thus, leachates have to be treated for removal of those heavy metals before they are discharged into surface waters. The leachate treatments to reduce high contents in organic matter simultaneously with heavy metals represent a big challenge.

In the present work, a synergistic combination of electrocoagulation, using iron consumable anodes, followed by anodic oxidation, with boron doped diamond anodes, was used and the chemical oxygen demand and heavy metals (Fe, Zn and Cr) content removals were evaluated. Chemical oxygen demand and Fe, Zn and Cr determinations were performed according to standard methods procedures. The electrocoagulation experiments were performed using leachate samples with initial pH of 6 or natural pH (8.5), during 2 or 3 h, at an applied potential of 2.5 A. The electrocoagulation effluents were then submitted to anodic oxidation during 8 h, at a current intensity of 0.6, 1.0 or 1.4 A. Both electrochemical methods were performed in batch mode. Subsequently, it was conducted a systematic study of electrocoagulation of the leachate, performed at different initial pH, followed by anodic oxidation, and samples were collected during the treatment.

During the electrocoagulation, with 3 h duration, performed at pH of 6 and natural (8.5), COD removals of 41% and 45% were obtained, respectively, and in the posterior anodic oxidation, COD removal of 77% was observed in both cases. In the electrocoagulation assays, it was observed an increase of the initial content of iron, due to oxidation of the iron consumable anode. This increase was higher in the experiment carried out at initial pH of 6, due to the additional dissolution of the electrodes promoted by the acid effect. The iron content decreases during the anodic oxidation treatment. Chromium removal was higher than 70% in the electrocoagulation tests, and zinc removal was always greater than 55%. In the anodic oxidation treatment, removals of 85%, 69% and 6% were obtained for iron, zinc and chromium, respectively. Finally, in the combined treatment of electrocoagulation followed by anodic oxidation, chromium and zinc removals up to 83% and 98 %, for both pH studied.

Keywords

Heavy metals, leachates; electrocoagulation; anodic oxidation; BDD

Índice

Lista de acrónimos	xiii
1. Introdução	1
1.1 Justificação do trabalho	2
1.2 Objectivo e estratégia	2
1.3 Estrutura da dissertação	2
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1 Resíduos Sólidos Urbanos	5
2.2 Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos	9
2.3 Lixiviados de Aterros Sanitários	11
2.4 Métodos de tratamento de lixiviados	15
2.4.1 Transferência de lixiviados	16
2.4.2 Tratamentos biológicos	16
2.4.3 Tratamentos físico-químicos	20
2.4.4 Tratamentos electroquímicos	25
2.4.4.1 Electrocoagulação	25
2.4.4.2 Oxidação electroquímica	30
2.5 Metais pesados	35
2.5.1 Especiação dos metais pesados em lixiviados	36
2.5.2 Tratamento dos metais pesados em lixiviados	38
3. Materiais e Métodos	41
3.1 Amostragem e caracterização do efluente	41
3.2 Reagentes	42
3.3 Equipamento	42
3.4 Ensaio electroquímico	44
3.4.1 Ensaio de electrocoagulação	44
3.4.2 Ensaio de oxidação anódica	45
3.5 Métodos de análise	46
3.5.1 Análise de metais pesados	47
3.5.1.1 Digestão das amostras	47
3.5.2 Análise por espectrometria de absorção atómica	48
3.5.2.1 Calibração	49
3.5.2.2 Determinação dos limites de detecção e quantificação	51
3.5.3 Determinação da Carência Química de Oxigénio	51
4. Resultados e discussão	53
4.1 Determinação do teor de metais em amostras de lixiviados tratados por processos electroquímicos	53
4.2 Variação do teor de metais durante o tratamento de lixiviados por electrocoagulação	56
4.3 Variação do teor de metais durante o tratamento de lixiviados por oxidação anódica	59
4.4 Variação do teor de metais e de CQO durante os tratamentos combinados	60

5. Conclusões e perspectivas futuras	65
Referências bibliográficas	67

Lista de Acrónimos

AS	Aterro Sanitário
BDD	<i>Boron-doped Diamond</i> - Diamante Dopado com Boro
CQO	Carência Química de Oxigénio
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
DDP	Diferença de Potencial
EC	Electrocoagulação
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
OA	Oxidação Anódica
POA	Processos Avançados de Oxidação
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SBR	Reactor Descontínuo Sequencial
VLE	Valor Limite de Emissão

Capítulo 1

Introdução

Cada um de nós, com as opções que faz no seu dia-a-dia, enquanto consumidor e utilizador, tem um impacto sobre o meio ambiente. O desenvolvimento e a produção em massa melhoraram a qualidade de vida e a mudança nos hábitos da população e, simultaneamente, trouxeram o consumo excessivo e o consequente desperdício, levando a uma modificação nas características dos resíduos sólidos nos últimos anos.

Os resíduos sólidos que contenham metais pesados e outras espécies podem ser um grave problema ambiental. Uma vez libertados no ambiente, estas espécies podem-se acumular no solo sob diferentes formas, como compostos extractáveis solúveis em água ou ligados a carbonatos, óxidos de ferro-mangânese e matéria orgânica. Geralmente, estes resíduos sólidos, contendo metais pesados, são eliminados em aterros sanitários municipais. Contudo, os metais pesados podem ser lançados para o ambiente, devido à geração de lixiviados causados pela percolação da água da chuva através da matéria orgânica presente no aterro. Na verdade, em comparação com a quantidade total de metais pesados eliminados em aterros, o teor de metais pesados no lixiviado é relativamente baixo, uma vez que, a maior parte dos metais fica retido no aterro. Em consequência, deve ser esperado que a lixiviação de metais pesados a partir dos aterros vá continuar durante um longo período de tempo.

Além dos metais pesados, os lixiviados também possuem outros poluentes, nomeadamente, matéria orgânica, biodegradável e não-biodegradável, compostos azotados, compostos orgânicos clorados e sais inorgânicos. Alguns destes contaminantes podem ser removidos por tratamento biológico, mas os metais pesados e a matéria orgânica não-biodegradável são bio-refractários.

Assim, os tratamentos a lixiviados para reduzir os altos teores de matéria orgânica e teores de metais pesados, simultaneamente, representam um grande desafio. Um método de tratamento combinado pode ser a solução para minimizar o impacto ambiental destes compostos nos efluentes. Neste contexto, vários estudos têm demonstrado que as tecnologias electroquímicas, tais como, a electrocoagulação (EC) e a oxidação anódica (OA), são eficazes na remoção de cargas orgânicas elevadas e na degradação de compostos bio-refractários. Durante o processo de electrocoagulação, usando ânodos consumíveis, a matéria em suspensão e parte da matéria orgânica dissolvida são removidos por um processo de floculação/coagulação/precipitação.

Na oxidação anódica, usando ânodos com elevado sobrepotencial de oxidação, como é exemplo o eléctrodo de Diamante Dopado com Boro (BDD), é promovida de uma forma não selectiva a conversão/mineralização de uma vasta gama de poluentes persistentes.

1.1 Justificação do trabalho

A necessidade de tratar os lixiviados de aterros sanitários é premente, uma vez que os lixiviados possuem quantidades de compostos orgânicos e refractários elevadas. Várias substâncias com potencial cancerígeno ou co-cancerígenos foram identificados em lixiviados de aterros sanitários, como é o caso dos metais pesados. Na verdade, ao contrário de muitos dos contaminantes orgânicos, a maior parte dos metais pesados não são biocompatíveis e tendem a acumular-se em organismos vivos. Os metais pesados mesmo estando em baixas concentrações nos lixiviados de aterros sanitários, podem constituir um perigo em termos ambientais.

Uma vez que os processos bioquímicos não são suficientemente eficazes para reduzir as cargas orgânicas de lixiviado e os níveis de metais pesados para níveis aceitáveis, a necessidade de implementar pré-tratamentos e/ou pós-tratamentos, que complementem os tratamentos biológicos, tornou-se cada vez mais importante. A tecnologia electroquímica pode ser um meio de controlo de poluição eficiente, que tem sofrido um rápido desenvolvimento nas duas últimas décadas, inclusivamente em aplicações no tratamento de lixiviados, podendo ser eficazes na remoção simultânea de metais pesados, por redução no cátodo, e compostos orgânicos bio-refractários, por oxidação no ânodo.

1.2 Objectivo e Estratégia

Neste contexto, o presente trabalho teve como objectivo geral avaliar o desempenho da utilização dos processos de electrocoagulação, de oxidação anódica e de electrocoagulação seguida de oxidação anódica, no tratamento de lixiviados, para a remoção simultânea de matéria orgânica e de metais pesados.

Assim, numa primeira fase, para a determinação do teor em metais pesados foi efectuada a optimização das metodologias de preparação das amostras do lixiviado e da sua análise por espectrometria de absorção atómica com chama. Posteriormente, foi efectuada a caracterização do lixiviado inicial em termos do teor em metais pesados e seleccionaram-se aqueles que apresentaram teores mais elevados, sendo alvo de monitorização durante os

tratamentos electroquímicos destes efluentes. Os metais seleccionados foram o ferro, crómio e zinco.

O tratamento de electrocoagulação com ânodos de ferro consumíveis gera, no interior do lixiviado que está a ser tratado, iões ferrosos. Para uma melhor compreensão do processo que ocorre durante este tratamento foi monitorizado o teor em ferro e a condutividade ao longo de todo o processo.

Por fim, foi analisada a potencial eficácia destes processos electroquímicos no tratamento de lixiviados, monitorizando-se o teor de metais pesados em amostras colectadas durante os tratamentos de electrocoagulação (EC), de oxidação anódica (OA), com ânodos de diamante dopado com boro, e durante o tratamento combinado (EA + OA).

1.3 Estrutura da dissertação

Esta dissertação, onde se apresentam e discutem os resultados experimentais obtidos, está estruturada em cinco capítulos. No capítulo 2, foi realizada uma revisão da literatura, com o objectivo de proporcionar a fundamentação teórica da pesquisa no que diz respeito aos resíduos sólidos, aterros sanitários e lixiviados, sua composição, legislação, características, o estado da arte dos principais processos de degradação e tratamento de lixiviados, dando-se especial ênfase às técnicas electroquímicas e, em particular, aos processos de electrocoagulação/electrofloculação e oxidação anódica, bem como a presença de metais pesados nos lixiviados.

No capítulo 3, descrevem-se os materiais e métodos utilizados para a realização dos ensaios de tratamento dos lixiviados e análises efectuadas para a monitorização dos metais pesados ao longo dos processos de electrocoagulação e oxidação anódica.

No capítulo 4, serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos.

Por fim, no capítulo 5 são expostas as principais conclusões, ao mesmo tempo que se sugerem perspectivas de futuros trabalhos

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Durante séculos as sociedades produziram produtos de fácil assimilação e decomposição, feitos à base de matérias-primas naturais ou pouco transformadas, sendo os resíduos resultantes inertes ou de fácil biodegradabilidade. Contudo, nas últimas décadas, os problemas ambientais têm-se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da actividade industrial (Lin e Chang, 2000). À medida que se verifica o desenvolvimento das sociedades e, consequentemente, a melhoria da qualidade de vida dos habitantes, constata-se que o Homem produz grandes porções de resíduos, sob a forma gasosa, líquida e sólida, que se vão acumulando em enormes quantidades, principalmente nos grandes centros urbanos, sendo quase todos nefastos para o meio ambiente, principalmente quando são lançados para este sem qualquer tipo de tratamento (Abbas *et al.*, 2009).

Deste modo, tem-se verificado um aumento da preocupação ambiental por parte das entidades reguladoras e da população em geral, tornando-se necessário criar políticas de gestão de resíduos sólidos, traçando alternativas de eliminação ou até mesmo de reutilização destes resíduos (Renou *et al.*, 2008).

Uma vez que este trabalho envolve a avaliação da utilização de processos electroquímicos para a eliminação de metais em lixiviados de aterros sanitários, neste capítulo far-se-á um resumo do estado actual do conhecimento de todos estes temas. Assim, será apresentada uma descrição de resíduos sólidos urbanos (RSU), aterros sanitários (AS), principais processos para tratar os lixiviados produzidos nesses aterros e a presença de metais pesados nestes lixiviados.

2.1 Resíduos Sólidos Urbanos

A rápida industrialização e urbanização levaram a uma série de problemas ambientais nas últimas décadas (Chen e Lim, 2005). A população sempre crescente, o aumento no consumo de materiais e as várias actividades de desenvolvimento, resultaram num aumento concomitante da quantidade de resíduos sólidos urbanos, desta forma, ano após ano, o impacto dos RSU na sociedade força as autoridades a fixar requisitos mais rigorosos para o controlo da poluição (Renou *et al.*, 2008).

Contudo, a gestão dos resíduos é relativamente recente em Portugal, tendo surgido o primeiro documento normativo pelo Decreto-Lei nº 488/85, de 25 de Novembro, que estabelece uma linha de actuação base em termos de gestão de resíduos, baseada na recolha, armazenagem, transporte e eliminação ou reutilização dos resíduos, sendo revogado dez anos depois, pelo Decreto-Lei nº 310/95, de 20 de Novembro, que transpunha para a legislação nacional as Directivas Comunitárias nº 91/156/CEE, de 18 de Março e 91/689/CEE, de 12 de Dezembro. Tendo-se concluído que a legislação era ainda insuficiente, foi aprovada nova legislação destinada a regulamentar a gestão de resíduos pelo Decreto-Lei nº 239/97, de 9 de Setembro. Segundo este, os resíduos sólidos urbanos são “os resíduos domésticos ou outros resíduos semelhantes, em razão da sua natureza ou composição, nomeadamente os provenientes do sector de serviços ou de estabelecimentos comerciais ou industriais, e, de unidades prestadoras de cuidados de saúde, desde que, em qualquer um dos casos, a produção diária não exceda 1100 litros por produtor”. Deste modo, foi-se introduzindo o conceito de resíduo sólido, como sendo aquilo que para um determinado utilizador já não serve e que pretende deitar fora, comumente designado por lixo.

Na última década, a gestão de resíduos sólidos urbanos em Portugal sofreu uma profunda evolução de carácter político, legislativo e estratégico, com destaque para a reorganização institucional e para as medidas estratégicas adoptadas. Deste modo, as políticas de gestão dos resíduos sólidos, contendo alternativas de eliminação ou até mesmo de reutilização, estão contidas no Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 de Setembro, onde se estabelecem regras para a gestão de resíduos, especificamente toda e qualquer operação de recolha, transporte, armazenagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos, de modo a não constituírem um perigo ou causarem prejuízo para a saúde humana ou para o ambiente, bem como, as operações de descontaminação de solos e a monitorização dos locais de deposição após o encerramento das respectivas instalações. De acordo com a legislação vigente, os resíduos sólidos urbanos podem ser classificados quanto à sua origem e quanto às suas características físico-químicas, de acordo com o apresentado na Figura 2.1.



Figura 2.1- Classificação dos resíduos sólidos urbanos (Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro)

Os resíduos urbanos, como já foi referido, são os resíduos domésticos ou outros resíduos que, pela sua natureza ou composição, sejam semelhantes aos resíduos provenientes de habitações.

Os resíduos hospitalares são produzidos em unidades de actividades médicas de prestação de cuidados de saúde, incluindo as actividades médicas de prevenção, diagnóstico, tratamento, reabilitação e investigação, relacionada com seres humanos ou animais, em farmácias, em actividades médico-legais, de ensino e em quaisquer outras que envolvam procedimentos invasivos, tais como acupunctura, *piercings* e tatuagens.

Os resíduos industriais são gerados em processos produtivos industriais, bem como o que resulte das actividades de produção e distribuição de electricidade, gás e água.

Os resíduos inertes são relativos aos resíduos que não sofrem transformações físicas, químicas ou biológicas importantes. Assim, estes resíduos não são solúveis nem inflamáveis, nem afectam negativamente outras substâncias, e quando são lixiviados apresentam uma ecotoxicidade e um potencial poluente muito baixo, não colocando em perigo a qualidade das águas superficiais e/ou subterrâneas.

Por fim, os resíduos perigosos apresentam, pelo menos, uma característica de perigosidade para a saúde humana ou para o ambiente.

A classificação dos resíduos sólidos também pode ser feita de acordo com o grau de degradabilidade (PRONACI, 2002):

- Facilmente degradáveis: a matéria orgânica presente nos resíduos sólidos de origem urbana;
- Moderadamente degradáveis: os papéis, papelão e material celulósico;
- Dificilmente degradáveis: os pedaços de pano, retalhos, serragens de couro, borracha e madeira;
- Não degradáveis: os vidros, metais, plásticos, pedras, terra, entre outros.

Em Portugal, foi efectuada uma caracterização da composição física dos resíduos sólidos que se apresenta na Figura 2.2 (LIPOR, 2009). Este estudo teve como base um levantamento estatístico levado a efeito a partir de informações dadas pelos municípios e disponibilizados pela Direcção Geral do Ambiente. Na figura 2.3 é apresentada uma estimativa da produção de resíduos sólidos urbanos na Europa, *per capita*, em 1995 e 2005 (PRONACI, 2002).

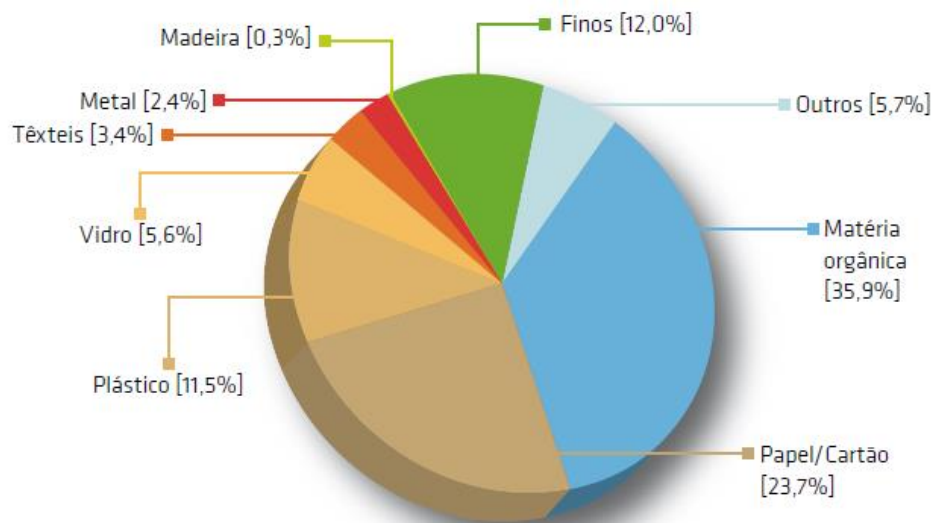


Figura 2.2- Composição física média dos RSU em Portugal apresentada em 2008 (Fonte: LIPOR, 2009)

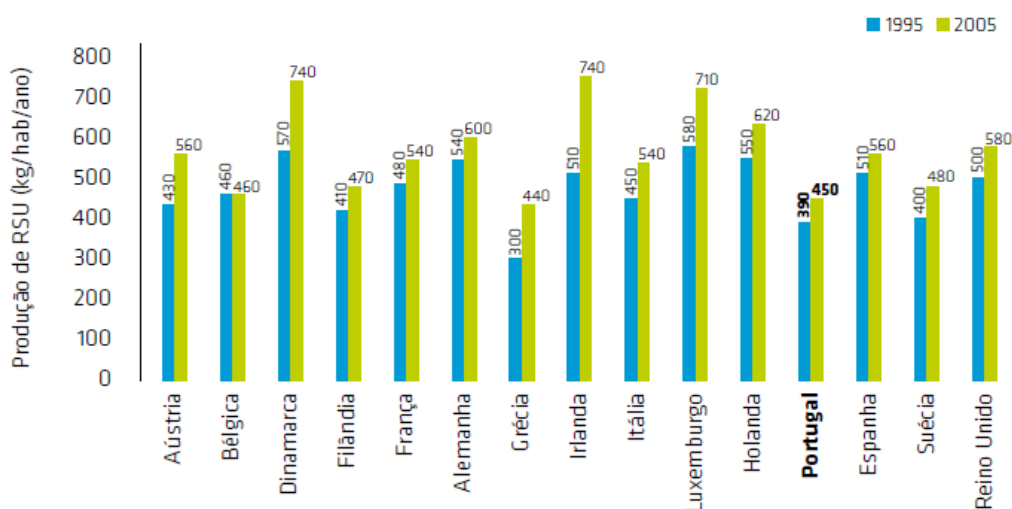


Figura 2.3- Produção de RSU na Europa e Portugal, *per capita*, em 1995 e 2005

De acordo com as estimativas apresentadas, verifica-se que os RSU constituem um dos principais problemas da sociedade moderna, pois para além da produção em grande escala e da degradação da paisagem, a sua deposição de forma inadequada apresenta vários aspectos negativos, dos quais se destacam (PRONACI, 2002):

- dispersão do “lixo” devido a condições meteorológicas,
- poluição dos solos e recursos aquíferos subterrâneos por lixiviação de substâncias tóxicas presentes nos resíduos, em particular as que não sofrem biodegradação e que

tendem a acumular nas cadeias alimentares, contaminando desta forma o solo, a água e o ar,

- incineração fortuita na lixeira, que pode levar à libertação de gases tóxicos para a atmosfera,
- libertação de metano, proveniente da biodegradação, que contribui para o efeito de estufa e coadjuva na origem de acidentes ocasionais, tais como, explosões e incêndios,
- propagação de doenças contagiosas, odores desagradáveis e impacto visual.

Deste modo, para controlar todos os problemas inerentes à gestão de RSU, é necessário tomar medidas com o objectivo de prevenir a produção e/ou a nocividade dos resíduos, e valorizar ou promover a sua eliminação adequada (PRONACI, 2002).

2.2 Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos

No passado, o destino final dos RSU passava pela deposição no solo, quase sempre sem controlo ambiental ou em condições mais ou menos controladas, e em locais que nem sempre eram os mais indicados para o efeito. Estas soluções conduziam a um grande impacto ambiental, uma vez que, levavam à contaminação dos solos e dos recursos hídricos, à proliferação de odores, sendo ainda potenciais focos de infecções e doenças. Perante esta situação, a solução apontada como preferencial para o problema dos resíduos sólidos, actualmente, passa pela sua deposição, de forma controlada, em aterros sanitários (Bashir *et al.*, 2009). Assim, com a pressão legislativa, social e ambiental dos últimos anos, actualmente, a deposição em aterros e a incineração são as práticas predominantes na gestão de resíduos em vários países, sendo que mais de 80% dos resíduos sólidos urbanos são depositados em aterros sanitários (Ziyang *et al.*, 2009 Jiménez *et al.*, 2002; Wiszniowski *et al.*, 2006). Relativamente ao destino final dos RSU, em Portugal, verifica-se que este segue a tendência referida anteriormente, constatando-se que a deposição em aterros tem sido o destino final preferencial para a eliminação dos RSU. Como se pode constatar na Figura 2.4 (PERSU II, 2007), em 2005, a produção de RSU em Portugal atingiu os 4,5 milhões de toneladas, dos quais, 63% foram depositados em aterros sanitários (PERSU II, 2007).

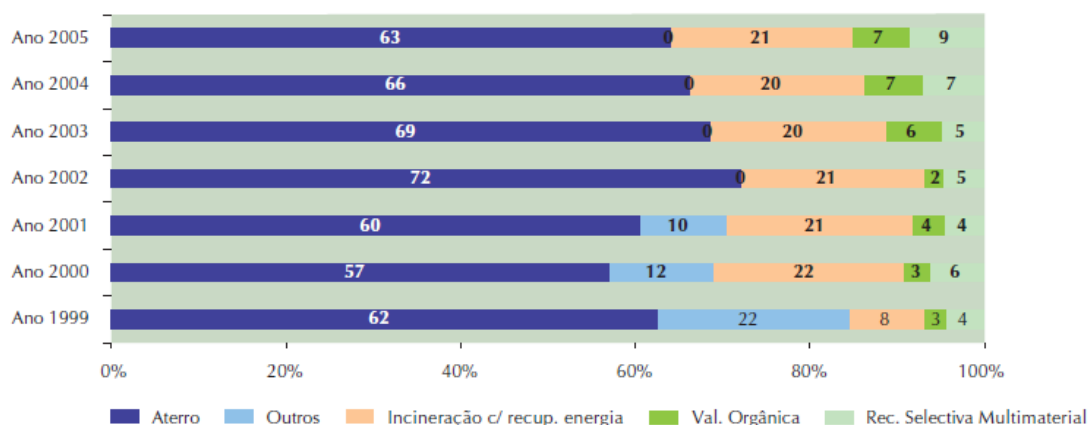


Figura 2.4- Evolução do destino final dos resíduos sólidos urbanos em Portugal (Fonte: PERSU II, 2007)

Assim, de acordo com o Decreto-Lei nº 183/2009, de 10 de Agosto, um aterro sanitário é uma instalação usada para a deposição de resíduos, abaixo ou acima da superfície natural. Deste modo, um aterro sanitário é uma componente necessária em qualquer sistema de gestão de RSU, tratando-se de uma obra de engenharia, seleccionada, desenhada e gerida por forma a atingir os seguintes objectivos fundamentais:

- redução a níveis mínimos os incómodos e riscos para a saúde pública (dos trabalhadores e da população residente na zona envolvente), provocados por cheiros, fogos, tráfego, barulho, vectores de doença, estética, entre outros;
- minimização dos problemas de poluição da água, do solo, da paisagem;
- utilização completa do terreno disponível, através de uma boa compactação;
- gestão do empreendimento orientada para a futura utilização do local;
- redução dos níveis de percepção de riscos.

O facto dos aterros sanitários serem o método mais comum para a eliminação de resíduos sólidos urbanos está relacionado com os procedimentos simples e de baixo custo que lhe estão associados (Moraes e Bertazzoli, 2005; Lei *et al.*, 2007; Chu *et al.*, 2008; Renou *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2010a; Aziz *et al.*, 2010; Orkun e Kuleyin, 2010), além disso, o aterro permite minimizar inconvenientes ambientais e permite decompor os resíduos sob condições controladas até à sua eventual transformação em materiais relativamente inertes e/ou matéria estabilizada (Renou *et al.*, 2008). Contudo, nos países em desenvolvimento, os aterros constituem uma fonte contínua de poluição atmosférica e de águas subterrâneas, devido à combustão não controlada de matéria orgânica (Jiménez *et al.*, 2002). Evidentemente, após a deposição em aterro, os resíduos sólidos sofrem alterações biológicas e físico-químicas. Desta forma, os desperdícios causam dois tipos de poluição, devido à produção de (Abbas *et al.*, 2009; Zhao *et al.*, 2010b):

- Biogás produzido pela fermentação da matéria orgânica, uma fonte de poluição atmosférica,
- Lixiviados, uma fonte de contaminação de solos e águas.

Assim, constatou-se que quando os resíduos são depositados no aterro, ocorrem uma série de reacções biológicas e químicas como resultado da sua decomposição, assim, os aterros passam por uma fase inicial aeróbia, de duração relativamente curta. Posteriormente, a conversão e estabilização dos resíduos progride sequencialmente, passando pelas fases acetogénica, metanogénica transiente, metanogénica estável e maturação, de tal forma que as alterações que se verificam ao longo do tempo reflectem-se na qualidade das águas lixiviantes e do gás produzido (Christensen e Kjeldsen, 1989). A biodegradação natural dos resíduos é muito lenta levando à existência de perigo para o ambiente durante muitos anos. Deste modo, a legislação segundo o Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 de Maio, comporta a obrigatoriedade de se prosseguir com a monitorização e tratamento de lixiviados, durante os 30 anos seguintes à fase de encerramento do aterro sanitário (Labanowski *et al.*, 2010).

Os aterros sanitários são, portanto, económica e ambientalmente aceitáveis para a eliminação de resíduos, contudo, os lixiviados produzidos durante a sua operação podem representar uma ameaça para o ambiente, pois estes podem levar contaminantes tóxicos para as reservas de águas subterrâneas e para o solo circundante (Labanowski *et al.*, 2010; Umar *et al.*, 2010), sendo esta a sua maior desvantagem (Wiszniewski *et al.*, 2006; Abbas *et al.*, 2009).

2.3 Lixiviados de Aterros Sanitários

Os lixiviados ou águas lixiviantes de aterros sanitários são definidos como efluentes aquosos gerados como consequência da percolação de águas resultantes da precipitação através dos resíduos sólidos (Cabeza *et al.*, 2007; Deng e Englehardt, 2007; Lei *et al.*, 2007; Aziz *et al.*, 2010; Guo *et al.*, 2010), tratando-se de líquidos de cor escura com altos teores de turbidez e de odor desagradável. Os lixiviados caracterizam-se por apresentar uma composição muito complexa, muito variada, e, com elevada carga poluente (Cabeza *et al.*, 2007). Deste modo, foram efectuados vários estudos com a finalidade de avaliar a composição dos lixiviados, apurando um grande número de compostos, podendo alguns dos quais, quando libertados no ambiente, suscitar problemas na saúde humana e na natureza (Oman e Junestedt, 2008). Foram identificados cerca de 100 compostos nos lixiviados, sendo que muitos não são perigosos para a saúde e para a natureza, pois representam produtos de degradação, que vão desde pequenos ácidos voláteis a compostos similares a ácidos fúlvicos e húmicos refractários (Oman e Junestedt, 2008).

Os poluentes de um lixiviado de um aterro sanitário podem então ser divididos em quatro grupos (Christensen *et al.*, 2001; Kjeldsen *et al.*, 2002):

- Matéria orgânica dissolvida, quantificada pela Carência Química de Oxigénio (CQO), ácidos gordos voláteis e compostos refractários como compostos húmicos e fúlvicos;
- Macrocomponentes inorgânicos: Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ ; Na^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , SO_4^- e HCO_3^- ;
- Compostos orgânicos xenobióticos provenientes de uso doméstico ou de indústrias químicas, presentes em concentrações relativamente baixas, incluindo uma vasta gama de hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, cloretos alifáticos;
- Metais pesados: Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} .

Outros compostos e elementos podem ainda ser encontrados nos lixiviados, como por exemplo, borato, bário, lítio, mercúrio, cobalto, selénio, porém, apresentam-se, geralmente, em quantidades vestigiais (Christensen *et al.*, 2001; Kjeldsen *et al.*, 2002). Desta forma, as características de um lixiviados podem ser representadas por parâmetros básicos, nomeadamente CQO, carência bioquímica de oxigénio (CBO), CBO/CQO, pH, sólidos suspensos, azoto de Kjeldahl, azoto amoniacal e metais pesados (Jiménez *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2003; Renou *et al.*, 2008; Abbas *et al.*, 2009)

Contudo, a variação da composição do lixiviado de aterros sanitários depende maioritariamente da idade do aterro, assim, é comum caracterizar o lixiviado de acordo com a idade do aterro (Abbas *et al.*, 2009). Assim, podem ser classificados como: “jovem/novos” para aterros com menos de 5 anos, “meia-idade/intermédios” para aterros com idade entre 5 e 10 anos e “estabilizado/velho” para mais de 10 anos (Veli *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2010a). Com o aumento da idade do aterro (tende para lixiviados estabilizados), a concentração de compostos orgânicos (CQO) nos lixiviados diminui e aumenta a concentração de azoto amoniacal, ou seja, em geral, os lixiviados de aterros “jovens” possuem cargas orgânicas poluentes muito mais elevadas do que os “velhos” (Chiang *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 2003; Bashir *et al.*, 2009; Panizza *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2010a), embora estes últimos apresentem biodegradabilidade inferior (Chiang *et al.*, 1995; Bashir *et al.*, 2009; Panizza *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2010a), de facto, a razão CBO/CQO decresce com o envelhecimento dos aterros (Renou *et al.*, 2008). O pH dos lixiviados sobe ao longo do processo de estabilização para valores neutros, levando consequentemente a uma queda na condutividade e na carga orgânica. A subida do pH provoca uma redução dos constituintes inorgânicos na solução, nomeadamente, dos metais pesados, como se apresenta na Tabela 2.1 (Tchobanoglous *et al.*, 1993).

Tabela 2.1- Classificação do lixiviado de acordo com a idade do aterro (Adaptado: Renou *et al.*, 2008)

<i>Idade do aterro</i>	<i>Novo</i>	<i>Intermédio</i>	<i>Velho</i>
pH	<6,5	6,5 - 7,5	>7,5
CQO / mg.L ⁻¹	>10 000	4 000 - 10 000	<4 000
CBO ₅ /CQO	>0,3	0,1 - 0,3	<0,1
Compostos orgânicos	80% ácidos gordos voláteis	5 - 30% ácidos gordos voláteis + ácidos fúlvicos e húmicos	Ácidos fúlvicos e húmicos
Concentração de metais pesados	Baixa - Média	-	Baixa
Biodegradabilidade	Elevada	Média	Baixa

Para além da idade do aterro, a composição dos lixiviados depende também das condições climáticas, tais como, quantidade de precipitação e variações meteorológicas sazonais, da hidrologia do terreno, entre outros. Assim, a composição química e o caudal dos lixiviados tem grandes variações no tempo e no espaço para um aterro sanitário específico, bem como para aterros situados em locais diferentes. Desta forma, os dois principais factores a ter em conta na caracterização de um efluente líquido são a vazão volumétrica e a sua composição, que no caso dos lixiviados estão interrelacionados (Lema *et al.*, 1988).

Face ao exposto, os lixiviados são efluentes particularmente difíceis de tratar e purificar devido à sua composição variável e ao alto teor de materiais refractários, o que dificulta o cumprimento das normas de descarga (Moraes e Bertazzoli, 2005; Deng e Englehardt, 2007; Ilhan *et al.*, 2008). Porém, os lixiviados carecem de portaria própria no que diz respeito à sua descarga no meio hídrico, assim, a rejeição ou descarga de águas lixiviantes em meio aquático ou no solo é abrangida pelo Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, que estabelece as normas de descarga das águas residuais, visando a promoção da qualidade do meio aquático e a protecção da saúde pública e dos solos. A descarga em colectores para posterior tratamento em Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) obedece normalmente aos regulamentos municipais de descarga estabelecidos para recepção de águas residuais na rede de colectores, com acordo da entidade coordenadora de licenciamento e as Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional, não existindo um regulamento geral para todas as autarquias. Assim, as normas de descarga impostas pelo Decreto-Lei n.º 236/98 incluem um conjunto de preceitos, onde se incluem os Valores Limite de Emissão (VLE), que deverão observar-se na descarga das águas residuais na água e no solo, visando a protecção contra a poluição. Na Tabela 2.2, apresentam-se os VLE aos quais este tipo de descargas deve dar cumprimento.

Tabela 2.2- Valores Limite de Emissão na descarga de águas residuais (Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, Anexo XVIII)

<i>Parâmetros</i>	<i>Expressão dos resultados</i>	<i>VLE *</i>
pH	Escala de Sorensen	6,9 - 9,0
Temperatura	°C	Aumento de 3°C
CBO ₅ , 20°C	mg O ₂ / L	40
CQO	mg O ₂ / L	150
Alumínio	mg Al / L	10
Ferro Total	mg Fe / L	2
Manganês Total	mg Mn / L	2
Cheiro	-	Não detectável na diluição 1:20
Cor	-	Não visível na diluição 1:20
Fenóis	mg C ₆ H ₅ OH / L	0,5
Azoto Amoniacal	mg NH ₄ / L	10
Azoto Total	mg N / L	15
Arsénio Total	mg Ar / L	1,0
Chumbo Total	mg Pb / L	1,0
Cádmio Total	mg Cd / L	0,2
Crómio Total	mg Cr / L	2,0
Crómio Total	mg Cr (VI) / L	0,1
Cobre total	mg Cu / L	1,0
Mercurio Total	mg Hg / L	0,05

* VLE - valor limite de emissão, entendido como média mensal, definida como média aritmética das médias diárias referentes aos dias de laboração de um mês, que não deve ser excedido.

Assim, torna-se extremamente importante e crucial sujeitar os lixiviados a tratamento adequado, pois quando não tratados apropriadamente podem permear os solos, levando à sua poluição, e podem misturar-se com sistemas de recursos hídricos, tornando-os inadequados para fins humanos e outros fins a que se propõem (Zhao *et al.*, 2010b). Porém, não existindo uma resposta geral e/ou global, não podem ser propostos tratamentos de aplicação universal (Cabezza *et al.*, 2007). Assim, a relação existente entre a idade do aterro e a composição pode ser um dos principais critérios para a escolha do processo de tratamento apropriado (Renou *et al.*, 2008).

2.4 Métodos de Tratamento de Lixiviados

O tratamento ao qual o lixiviado deve ser submetido é de extrema importância, de modo a reduzir o impacto no ambiente, e, consequentemente, no Homem. O tipo de tratamento a dar aos lixiviados deve depender do tipo de descarga disponível, ou rede de drenagem municipal ou linha de água. Sempre que possível, os lixiviados terão de ser totalmente tratados no local, e a qualidade do lixiviado tratado terá de garantir o cumprimento das normas de descarga estabelecidas na legislação vigente. Deste modo, os tratamentos dos lixiviados de aterros podem ser classificados em quatro categorias principais (Renou *et al.*, 2008):

1. Transferência de lixiviado: reciclagem e tratamento combinado com esgoto doméstico;
2. Biológicos:
 - ✓ aeróbio
 - lagoas arejadas
 - processos convencionais de lamas activadas
 - reactores descontínuos sequenciais
 - ✓ anaeróbio
3. Métodos químicos e físicos:
 - ✓ absorção
 - ✓ flotação
 - ✓ *air stripping*
 - ✓ precipitação química
 - ✓ coagulação/floculação
 - ✓ sedimentação/floculação
 - ✓ oxidação química

Outro método físico-químico é o tratamento com membranas, que tem vindo a ganhar alguma relevância e inclui: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, e osmose inversa (Renou *et al.*, 2008; Abbas *et al.*, 2009).

4. Métodos electroquímicos:
 - ✓ electrocoagulação/floculação
 - ✓ oxidação electroquímica
 - ✓ electro-fenton
 - ✓ fotoelectroquímica

No entanto, a fim de atender às rigorosas normas de qualidade de descarga directa de lixiviados, geralmente, os efluentes contendo matérias orgânicas são tratados por combinação de vários métodos biológicos, físicos e químicos, tais como, adsorção, oxidação biológica, coagulação (Panizza *et al.*, 2008); deste modo, desenvolveram-se métodos integrados de

tratamento, ou seja, uma combinação de agentes químicos, físicos, biológicos e electroquímicos (Wizniowski *et al.*, 2006).

2.4.1 Transferência de lixiviados

A transferência de lixiviados de aterros sanitários para sistemas de tratamento de esgoto doméstico e de reciclagem são as duas formas usadas para a resolução do problema colocado pela existência deste tipo de efluente.

✓ Reciclagem

Na última década, a reciclagem tem sido usada, em muitos aterros, visto tratar-se de uma opção pouco onerosa (Renou *et al.*, 2008; Abbas *et al.*, 2009). Um dos benefícios desta técnica é o facto do aumento de recirculação de lixiviados aumentar o teor de humidade e promover a distribuição de enzimas e nutrientes, aumentando a quantidade de lixiviado e diminuindo o tempo necessário à estabilização de várias décadas para 2 a 3 anos (Renou *et al.*, 2008). No entanto, altas taxas de recirculação podem afectar adversamente a degradação anaeróbia dos resíduos sólidos, podendo ocorrer problemas como saturação e condições ácidas (Renou *et al.*, 2008).

✓ Tratamento combinado com esgoto doméstico

Este método era vulgarmente utilizado, há alguns anos, devido à sua fácil manutenção e ao custo reduzido de operação. Um argumento favorável a este processo é o facto de não ser necessário adicionar fósforo e azoto, uma vez que, o primeiro encontra-se no esgoto doméstico e o segundo no lixiviado. Porém, esta técnica tem sido posta em causa devido à presença de compostos orgânicos inibidores, com baixa biodegradabilidade, e à presença de metais pesados, que levam à redução e eficiência do tratamento e conduzem a um aumento da concentração de descarga destes constituintes (Renou *et al.*, 2008).

2.4.2 Tratamentos biológicos

O tratamento biológico é realizado por microrganismos que podem degradar os compostos orgânicos, obtendo-se dióxido de carbono em condições aeróbias, e, biogás (uma mistura que contém essencialmente CO₂ e CH₄), em condições anaeróbias (Renou *et al.*, 2008).

Deste modo, geralmente, a carga orgânica dos poluentes pode ser removida pelos sistemas biológicos convencionais de tratamento, devido à possibilidade de tratar grandes volumes de efluentes e de se tratar de um método mais prático, simples e menos oneroso. Porém, a

capacidade de certos microrganismos para degradar alguns compostos orgânicos é limitada, uma vez que, variações de pH ou da concentração de poluentes podem inibir o seu metabolismo. Pequenas diferenças na estrutura de um composto poluente ou na composição do meio podem também prejudicar o funcionamento de um sistema biológico. Devido a este conjunto de factores, uma gama de microrganismos pode deixar de reconhecer certas substâncias e não degradá-las, ou transformá-las em produtos mais tóxicos (Bertazzoli e Pelegrini, 2002).

No caso dos lixiviados, embora não seja inteiramente eficiente na degradação de fracções de alto peso molecular e na descoloração, os processos biológicos têm mostrado grande eficácia na remoção da matéria orgânica e nitrogenada de lixiviados imaturos, quando a razão CBO/CQO tem um valor elevado ($> 0,5$) (Moraes e Bertazzoli, 2005; Atmaca, 2009).

Portanto, este método apenas pode ser aplicado no tratamento de lixiviados de aterros sanitários jovens, uma vez que aí a concentração de metais pesados é baixa, pois a reduzida biodegradabilidade dos lixiviados velhos impede a efectividade deste processo (Zhao *et al.*, 2010a). Em seguida apresentam-se sumariamente os tipos de tratamento biológico existentes e mais vulgarmente usados.

✓ Tratamento biológico aeróbio

O tratamento aeróbio deve levar à redução parcial de poluentes orgânicos biodegradáveis e permitir a nitrificação do azoto amoniacal. Este método tem como base o crescimento de biomassa suspensa que poderá ser efectuado em lagoas arejadas, nos processos convencionais de lamas activadas e em reactores descontínuos sequenciais (SBR) (Renou *et al.*, 2008; Abbas *et al.*, 2009).

O método das lagoas arejadas tem sido um método efectivo e de baixo custo para remover compostos patogénicos e matéria orgânica e inorgânica, tornando-o uma escolha para o tratamento de águas residuais. Contudo, apesar das suas vantagens, esta técnica não deve ser considerada uma opção viável para o tratamento de lixiviados, pois não alcança resultados satisfatórios para descarga impostas na legislação em vigor (Renou *et al.*, 2008; Abbas *et al.*, 2009).

Por outro lado, o processo de lamas activadas é muito adoptado no tratamento de águas residuais domésticas ou no co-tratamento de esgoto e lixiviados. Apesar de se mostrar eficiente na remoção de carbono orgânico, nutrientes e de compostos com azoto, este tratamento tem-se vindo a mostrar, ao longo das últimas décadas, inadequado para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários, este facto deve-se às desvantagens encontradas, das quais se destacam (Renou *et al.*, 2008; Abbas *et al.*, 2009):

- Produção de lodo em excesso,

- Sedimentação inadequada de lamas e necessidade de mais tempo de arejamento,
- Inibição microbiana devido à alta resistência do azoto amoniacal.

Deste modo, encontram-se poucos trabalhos na literatura relativamente ao processo de lamas activadas aplicado ao tratamento de lixiviado de aterros sanitários, devido às desvantagens mencionadas (Abbas *et al.*, 2009).

Quanto ao sistema SBR, este é idealmente adequado para os processos de nitrificação e desnitrificação, uma vez que proporciona um regime de exploração compatível com a oxidação do carbono orgânico e a nitrificação. A grande flexibilidade deste processo é peculiarmente importante quando se considera o tratamento de lixiviados com um elevado grau de variabilidade em termos de qualidade e quantidade (Renou *et al.*, 2008). Porém, devido a problemas relacionados com o volume de lamas ou a separação inadequada nos sistemas aeróbios convencionais, têm surgido alguns processos aeróbios inovadores, chamados sistemas de crescimento de biomassa acoplados, usando biofilmes, tendo a vantagem de não perderem biomassa activa (Renou *et al.*, 2008; Abbas *et al.*, 2009).

✓ Tratamento biológico anaeróbio

A digestão anaeróbia é o processo mais antigo utilizado no tratamento de águas residuais e tem sido utilizado desde o final do século XIX. Este método permite finalizar o processo que se inicia no interior da massa de resíduos, sendo particularmente adequado para tratar efluentes de elevada carga orgânica, tais como lixiviados de aterros jovens (Renou *et al.*, 2008). O processo envolve a decomposição biológica da matéria orgânica e inorgânica na ausência de oxigénio molecular, produzindo dióxido de carbono e metano (Wiszniewski *et al.*, 2006). Em oposição aos processos aeróbios, a digestão anaeróbia conserva energia e produz poucos sólidos, embora apresente baixas velocidades de reacção. Além disso, é possível utilizar o metano produzido para aquecer o digestor, que trabalha geralmente a 35°C (Wiszniewski *et al.*, 2006; Renou *et al.*, 2008) e, sob condições favoráveis, para fins exteriores (Renou *et al.*, 2008). Desta forma, o tratamento biológico anaeróbio de lixiviados de aterros sanitários apresentam várias vantagens, de entre as quais se destacam (Wiszniewski *et al.*, 2006; Zhao *et al.*, 2010a):

- a elevada eficiência na remoção de substrato (> 90% de CBO);
- ser necessário um teor reduzido de fósforo, como nutriente, para o crescimento das bactérias anaeróbias;
- a variedade de fontes e a rapidez com que podem ser cultivados e produzidos;
- microrganismos adaptáveis ao ambiente e às condições existentes, tornando-os adequados no tratamento de diversos efluentes;
- uma produção reduzida de lamas;

- um baixo consumo energético;
- a produção de biogás, que pode ser reaproveitada.

Contudo, as principais desvantagens deste método abrangem (Wiszniowski *et al.*, 2006):

- a presença de metais pesados que podem dificultar a digestão;
- a toxicidade do amoníaco e a dificuldade em eliminá-lo;
- o facto de ser sensível a alterações de pH e de temperatura.

Na tabela 2.3, apresentam-se sumariamente os diversos processos biológicos utilizados no tratamento de lixiviados, o seu âmbito de aplicação e algumas vantagens e desvantagens da sua aplicação.

Tabela 2.3- Processos e tratamentos biológicos utilizados no tratamento de lixiviados (Adaptado de Tchobanoglous *et al.*, 1993)

<i>Processo de tratamento</i>	<i>Aplicação</i>	<i>Comentários</i>
Lamas activadas	Remoção de matéria orgânica	Necessidade de decantação secundária, possível necessidade de anti-espumantes
Reactor Descontínuo Sequencial	Remoção de matéria orgânica	Semelhante às lamas activadas mas sem necessidade de decantação secundária, aplicável a caudais relativamente baixos
Lagoas Arejadas	Remoção de matéria orgânica	Necessidade de grandes áreas
Bidiscos e Leitos percoladores	Remoção de matéria orgânica	Frequentemente utilizado em efluentes industriais semelhantes a lixiviados mas não testado em actuais lixiviados de aterros
Digestão anaeróbia	Remoção de matéria orgânica	Menor necessidade de fornecimento de energia e menor produção de lamas que os sistemas aeróbios, processo com elevada aptidão para a instabilidade, processo mais lento que o aeróbio
Nitrificação/desnitrificação	Remoção de azoto	O processo de nitrificação/desnitrificação pode ser acompanhado pela remoção de carbono

2.4.3 Tratamentos físico-químicos

O tratamento de lixiviados por processos físico-químicos constitui uma etapa primordial para a diminuição da carga poluente destes efluentes. Este tipo de tratamento permite a redução de sólidos suspensos, das partículas coloidais, da cor e de compostos tóxicos. Normalmente, estas técnicas são aplicadas para a remoção de compostos não biodegradáveis (ácidos húmicos e fúlvicos) e/ou indesejáveis dos lixiviados, como metais pesados e halogenetos orgânicos (Wiszniewski *et al.*, 2006). A degradação ou separação dos componentes orgânicos no lixiviado depende da composição química dos compostos orgânicos presentes (estrutura e peso molecular) e das condições ambientais que podem modificá-los.

Normalmente, os métodos físico-químicos são usados como um pré-tratamento antes dos tratamentos biológicos, principalmente para incrementar a eficiência deste tratamento ou torná-los possíveis quando compostos bio-refractários estão presentes no lixiviado (Deng e Englehardt, 2007).

✓ Adsorção

A adsorção é um processo frequentemente utilizado na remoção de compostos orgânicos recalcitrantes de lixiviados de aterros sanitários (Bashir *et al.*, 2009). O adsorvente mais utilizado é o carvão activado em pó ou granular (Wiszniewski *et al.*, 2006). Os compostos não biodegradáveis, a CQO e a cor podem ser reduzidas por este processo a níveis aceitáveis para lixiviados tratados biologicamente, obtendo-se por vezes melhores resultados do que o uso de métodos químicos, qualquer que seja a concentração da matéria orgânica. Sendo que a adsorção com carbono activado permite remoções na ordem de 50 a 70% tanto para a CQO como para o azoto amoniacal (Renou *et al.*, 2008; Abbas *et al.*, 2009). A principal desvantagem é a frequente necessidade de regeneração de colunas ou o consumo elevado de carvão activado em pó (Renou *et al.*, 2008).

Outros materiais têm sido testados como adsorventes, tais como zeólitos, vermiculite, alumina activada e cinzas da incineração de resíduos urbanos, tendo-se obtido desempenhos semelhantes ao tratamento com carvão activado (Wiszniewski *et al.*, 2006).

✓ Coagulação/Floculação

O tratamento por coagulação-floculação tem como objectivo a geração de flocos de partículas que sedimentem rapidamente, para que possam ser removidas posteriormente. Utilizam-se agentes coagulantes e floculantes (coadjuvantes) para promover a agregação de partículas de menores dimensões e o consequente aumento do seu tamanho (Renou *et al.*, 2008). Desta forma, a coagulação/floculação tem sido utilizada para remoção de CQO, turbidez, cor e

sólidos suspensos dos lixiviados de aterros sanitários, podendo ser utilizada com sucesso no tratamento de lixiviados de aterros velhos (Bashir *et al.*, 2009). O sulfato de alumínio, o sulfato ferroso, o cloreto ferro (III) e o sulfato-cloro-férrico são vulgarmente usados como coagulantes, embora possam ser usados polímeros sintéticos e biofloculantes. A adição de floculantes, em conjunto com coagulantes, aumenta a taxa de decantação dos flocos formados (Wiszniewski *et al.*, 2006).

Segundo estudos efectuados por Levy e Cabeças (2006), o tratamento sequencial de coagulação-floculação-sedimentação apresenta bons resultados para correcção do pH, precipitação de metais pesados, remoção de sólidos suspensos e de partículas transportadas pelo lixiviado. Segundo estes autores esta sequência conduz a uma maior eficiência na remoção de compostos inorgânicos.

Porém, o tratamento de coagulação/floculação apresenta algumas desvantagens: o volume de lamas produzidas é elevado e pode ser observado um aumento da concentração de alumínio e ferro na fase líquida (Renou *et al.*, 2008; Abbas *et al.*, 2009).

✓ Flotação

Durante muitos anos, a flotação tem sido muito usada e focada para a diminuição de colóides, iões, macromoléculas, microrganismos e fibras. No entanto, até à actualidade, poucos estudos têm sido dedicados à aplicação da flotação para o tratamento de lixiviados em aterros sanitários (Renou *et al.*, 2008). Recentemente, foi investigado o uso da flotação em coluna, como uma etapa de pós-tratamento para a remoção de resíduos de ácidos húmicos (compostos não biodegradáveis) de lixiviados dos aterros simulados. Nas condições optimizadas, foram alcançadas remoção de quase 60% para os ácidos húmicos (Zouboulis *et al.*, 2001; Renou *et al.*, 2008).

✓ Air stripping

O *air stripping* é o método mais comum na eliminação de concentrações elevadas de azoto amoniacal no tratamento de águas residuais. Por norma, encontram-se níveis elevados de azoto amoniacal nos lixiviados, e este método pode ser bem sucedido na eliminação deste poluente. Para garantir uma elevada eficiência desta técnica devem ser usados valores de pH elevados e a fase gasosa contaminada deve ser tratada com ácido clorídrico ou ácido sulfúrico (Renou *et al.*, 2008; Abbas *et al.*, 2009).

Apesar das elevadas remoções conseguidas, de acordo com o descrito por Abbas *et al.* (2009), este método apresenta alguns inconvenientes, nomeadamente em relação à libertação de NH₃ para a atmosfera, podendo causar grave poluição do ar se o amoníaco não for eficazmente

absorvido em soluções de H_2SO_4 e HCl (Renou *et al.*, 2008; Abbas *et al.*, 2009). Outras desvantagens são as incrustações de carbonato de cálcio na torre de *stripping*, quando o carbonato de cálcio é usado para o ajuste de pH, e o problema da formação de espumas que impõem o uso de torres de *stripping* grandes (Renou *et al.*, 2008).

✓ Precipitação química

O método de precipitação química tem sido muito utilizado como pré-tratamento nos lixiviados com o propósito de remover teores de azoto amoniacal elevados. Estudos mostraram que o desempenho do processo de lamas activadas pode ser significativamente afectado por uma elevada concentração de azoto amoniacal, sendo que a remoção de CQO diminui de 95% para 79% quando a concentração de azoto amoniacal no efluente aumenta de 50 para 800 mg.L^{-1} . Nestes casos, a precipitação química pode ser usada para incrementar o rendimento dos processos biológicos (Renou *et al.*, 2008). Se os lixiviados forem tratados por processos biológicos, os metais pesados presentes no lixiviado serão removidos ou como sulfureto ou como hidróxido, caso o processo seja aeróbio ou anaeróbio, respectivamente. Caso o teor em metais pesados seja ainda muito elevado, ou caso não se recorra a processos biológicos, deverá proceder-se ao tratamento por precipitação química com cal ou outros oxidantes químicos como, por exemplo, o cloro, o peróxido de hidrogénio ou o permanganato de potássio (McBean *et al.*, 1995).

✓ Oxidação química

A oxidação química de compostos orgânicos consiste na conversão parcial ou completa destes sem a presença de microrganismos. No caso de a oxidação ser completa os compostos são convertidos em CO_2 e água, caso a oxidação seja parcial os compostos originais são oxidados a substâncias mais simples como álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos. Assim, tem sido um método estudado para tratar efluentes contendo compostos refractários, como os lixiviados de um aterros sanitários (Renou *et al.*, 2008). Os oxidantes normalmente usados para o tratamento de lixiviados em aterros são o cloro, o ozono, o permanganato de potássio e o clorohidrato de sódio. A remoção resultante de CQO é cerca de 20-50% (Wiszniewski *et al.*, 2006).

Recentemente, os processos avançados de oxidação (PAO) surgiram como nova alternativa para o tratamento de efluentes industriais, verificando-se um crescente interesse destes métodos para a mineralização de compostos orgânicos recalcitrantes no tratamento de lixiviados em aterros. Embora estes processos façam uso de diferentes sistemas reactivos, todos eles são caracterizados pelo mesmo princípio, a geração de radicais hidroxilo (OH^\cdot), (Abbas *et al.*, 2009). Estes radicais são extremamente reactivos, com elevado poder de

oxidação, e pouco selectivos, o que se revela como um atributo útil no tratamento de efluentes. Assim, a aplicação dos processos oxidativos avançados permite alcançar dois objectivos: redução do teor de CQO nas águas residuais até ao limite permitido para a descarga, convertendo a matéria orgânica em produtos finais simples, tal como a água e o dióxido de carbono (mineralização), e/ou aumento da biodegradabilidade dos efluentes, com o objectivo de tornar possível um posterior tratamento biológico (Wiszniewski *et al.*, 2006).

Foi demonstrado que os POA podem alcançar grandes eficiências de remoção dos compostos orgânicos presentes nos lixiviados comparativamente a outros processos físico-químicos, tais como, coagulação e adsorção em carvão activado, que somente transferem os contaminantes de fase, não envolvendo destruição química (Deng e Englehardt, 2007).

Muitos destes processos, excepto a ozonização simples que utiliza apenas O_3 , usam uma combinação de oxidantes fortes, tais como, O_3 e H_2O_2 , irradiação (ultravioleta, ultra-sons ou feixe de electrões) e catalisadores (iões metálicos de transição ou fotocatalisadores), tais como iões de ferro (oxidação de Fenton) e TiO_2 (Abbas *et al.*, 2009).

Apesar das boas remoções de CQO encontradas, estes processos possuem inconvenientes, a desvantagem mais comum é o elevado consumo de energia eléctrica nos equipamentos (ozonizadores, lâmpadas UV, etc.). Além disso, para ocorrer a degradação total (mineralização) dos poluentes são necessárias doses elevadas de oxidantes, tornando o processo muito dispendioso. Para além disso, alguns produtos de oxidação intermediários podem aumentar a toxicidade dos lixiviados (Renou *et al.*, 2008).

Em modo resumo, apresentam-se na Tabela 2.4, os diversos processos físicos e químicos, respectivamente, utilizados no tratamento de lixiviados, o seu âmbito de aplicação e algumas vantagens e desvantagens da sua aplicação.

Tabela 2.4- Tratamentos físicos e químicos utilizados no tratamento de lixiviados (Adaptado de Tchobanoglous *et al.*, 1993)

<i>Processo de tratamento</i>	<i>Aplicação</i>	<i>Comentários</i>
Processos Físicos		
Sedimentação/flotação	Remoção de matéria em suspensão	De aplicabilidade reduzida quando utilizado como processo único, pode ser utilizado em combinação com outros processos de tratamento
Air Stripping	Remoção de amoníaco ou compostos orgânicos voláteis	Possível necessidade de tratamento da fase gasosa
Troca Iônica	Remoção de compostos inorgânicos dissolvidos	Útil apenas como tratamento de afinação
Coagulação/Floculação	Remoção de matéria em suspensão	Formação de lamas com necessidade de posterior tratamento
Adsorção	Remoção de compostos orgânicos recalcitrantes	Frequente necessidade de regeneração de colunas
Processos Químicos		
Precipitação Química	Remoção de metais e aniões	Produção de lamas, que possivelmente necessitam de ser depositadas como resíduo perigoso
Oxidação Química	Remoção de matéria orgânica e descontaminação de algumas espécies inorgânicas	Funciona melhor em fluxos de resíduos diluídos, o uso de cloro pode originar a formação de hidrocarbonetos clorados

Embora todos os métodos convencionais tenham vantagens, por vezes tornam-se insuficientes quando aplicados individualmente, pois não possuem grande eficiência no tratamento de lixiviados, não conseguindo alcançar os níveis de purificação necessários para reduzir completamente o impacto negativo dos lixiviados no meio ambiente, implicando a necessidade de alternativas de tratamento (Abbas *et al.*, 2009). Assim, no sentido de evitar os problemas referidos nos métodos biológicos e físico-químicos, têm sido realizados estudos sobre o potencial dos processos electroquímicos no combate a poluentes orgânicos persistentes existentes nos lixiviados (Mohan *et al.*, 2007).

2.4.4 Tratamentos electroquímicos

Os métodos electroquímicos oferecem diversas vantagens para a prevenção e solução dos problemas ambientais, assim, nos últimos anos, estes métodos foram aplicados no tratamento de efluentes contendo matéria orgânica com baixa biodegradabilidade e alta toxicidade, sendo uma alternativa interessante aos métodos convencionais (Ilhan *et al.*, 2008). As vantagens das técnicas electroquímicas são: compatibilidade ambiental, versatilidade, eficiência energética, segurança, selectividade, receptividade à automação e custo reduzido (Mollah *et al.*, 2004). Trata-se de um processo limpo, que pode funcionar a baixas temperaturas e, na maioria dos casos, sem adição de qualquer reagente (Santos *et al.*, 2008). Da mesma forma, geralmente caracteriza-se por utilizar equipamento simples e, de se tratar de um método de fácil operação (Comninellis, 1994; Anglada *et al.*, 2009).

Contudo, o tratamento electroquímico depende de diversos factores, em particular do tipo de material de eléctrodo, que influencia fortemente a selectividade e a eficiência do processo. A electroquímica depende em grande parte de processos físicos e químicos que ocorrem na interface entre um eléctrodo e uma solução electrolítica, nomeadamente da difusão das espécies reagentes para a superfície do eléctrodo e da cinética com que uma espécie química se reduz ou oxida (Panizza e Cerisola, 2005).

Os métodos electroquímicos mais usados no tratamento de águas residuais são a electrocoagulação (Mollah *et al.*, 2004; Ilhan *et al.*, 2008; Labanowski *et al.*, 2010), a oxidação electroquímica (Lei *et al.*, 2007; Deng e Englehardt, 2007; Chu *et al.*, 2008; Umar *et al.*, 2010; Anglada *et al.*, 2009; Bashir *et al.*, 2009; Urtiaga *et al.*, 2009) e os processos electro-fenton (Lin *et al.*, 2000; Atmaca, 2009; Umar *et al.*, 2010). No tratamento de lixiviado estes métodos também se tornaram importantes (Zhao *et al.*, 2010a; Norma *et al.*, 2012a, b).

2.4.4.1 Electrocoagulação

A electrocoagulação e a coagulação química baseiam-se no mesmo fenómeno no qual as partículas carregadas em suspensão coloidal são neutralizadas por colisão mútua com iões de hidróxidos metálicos e aglomerados, seguido de sedimentação e/ou flutuação. A diferença entre EC e a coagulação química é principalmente a forma como o ferro ou alumínio são facultados à solução. A EC é um processo que consiste em criar flocos de hidróxido metálico por electrodissolução de ânodos solúveis (Fe ou Al) enquanto a coagulação química consiste em hidrolisar sais metálicos, de ferro ou alumínio, sendo os sulfatos e os cloretos férricos e de alumínio os mais usados como coagulantes no tratamento de água (Mollah *et al.*, 2004).

O processo de electrocoagulação (EC) envolve três fases sucessivas: (i) a formação de coagulantes *in situ* por oxidação de um ânodo consumível, (ii) desestabilização de contaminantes, partículas em suspensão e quebra de emulsões e (iii) agregação das fases desestabilizadas para a formação de flocos (Mollah *et al.*, 2004). Assim, formação de iões metálicos ocorre no ânodo, enquanto no cátodo se liberta hidrogénio, como se apresenta na Figura 2.5 (Chen, 2004).

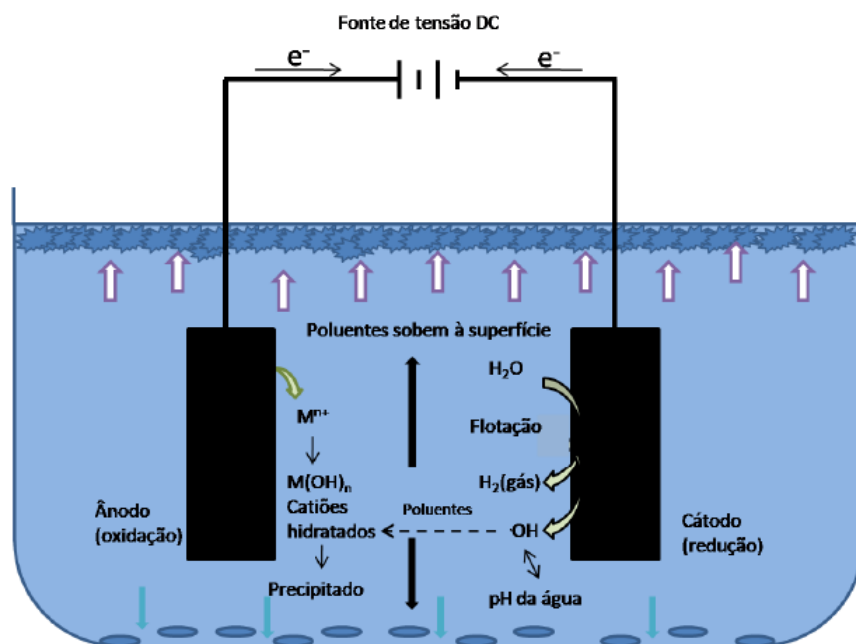
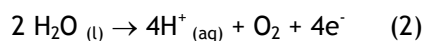
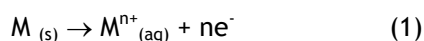


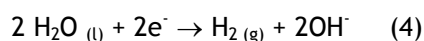
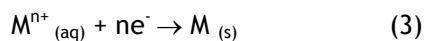
Figura 2.5 - Esquema de uma célula de electrocoagulação (adaptado de Mollah *et al.*, 2004).

Assim, as reacções electroquímicas que ocorrem no ânodo e no cátodo podem-se resumir nas equações 1 a 4, do seguinte modo (Mollah *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2010):

- Ânodo



- Cátodo



Sendo que o OH^{-} produzido no cátodo, como se verifica na reacção 4, vai levar a um aumento do pH durante a electrólise.

Os materiais mais usados como ânodos na electrocoagulação são o Al e Fe, dando origem a iões Fe^{2+} e Al^{3+} , que imediatamente se hidrolisam a ferro polimérico ou hidróxido de alumínio

na presença de oxigénio. Assim, as espécies formadas, tais como, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{4+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ e $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, são compostos que possuem uma forte afinidade para partículas dispersas, sendo por isso, excelentes agentes coagulantes (Mollah *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2010).

Porém, o mecanismo da electrocoagulação é extremamente dependente da composição do meio aquoso, especialmente da condutividade (Ilhan *et al.*, 2008), da densidade de corrente, da presença de NaCl, do pH, da temperatura e da fonte de energia, para além do material de eléctrodo (Chen, 2004). Assim, os principais factores que influenciam a EC são:

Materiais do eléctrodo

Os materiais empregues na EC geralmente são de alumínio ou de ferro. Devem ser tomados cuidados na preparação destes eléctrodos, uma vez que, há uma determinada quantidade de iões metálicos necessários para retirar uma determinada quantidade de poluentes. Geralmente, é utilizado o ferro para o tratamento de águas residuais e o alumínio para o tratamento de água, pois o ferro é relativamente mais barato. Quando existe uma significativa quantidade de iões Ca^{2+} e Mg^{2+} na água, o cátodo recomendado é o aço inoxidável (Chen, 2004).

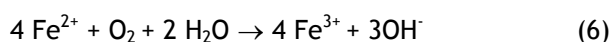
pH

O pH da solução tem um papel importante nos processos de EC (Liu *et al.*, 2010). Os efeitos do pH de misturas reaccionais ou de águas residuais na EC reflectem-se na eficiência de corrente e na solubilidade dos hidróxidos de metal formados.

Geralmente, a eficiência de corrente dos processos de EC com alumínio é mais elevada em condições ácidas ou alcalinas do que em condições neutras. O desempenho do tratamento depende da natureza dos poluentes, sendo a melhor remoção de poluente obtida a pH próximo de 7. O consumo de energia é, no entanto, maior a pH neutro, devido à variação da condutividade. Para condutividades elevadas o efeito de pH não é significativo (Chen, 2004). As reacções para o ânodo de ferro variam consoante o pH, assim em condições alcalinas ocorre de acordo com a reacção 5 (Chen, 2004):



sendo que em condições ácidas ocorre preferencialmente a reacção 6:



Em meio ácido, a pH inferior a 5, é dissolvida uma quantidade de ânodo de ferro maior do que a esperada pela lei de Faraday, devido ao ataque químico de protões (Martínez-Huitle *et al.*, 2009).

Densidade de Corrente

A densidade de corrente aplicada é importante na EC uma vez que é o único parâmetro operacional que pode ser controlado directamente. Neste sistema, a densidade de corrente determina a quantidade de iões Al^{3+} ou Fe^{2+} que são libertados dos respectivos eléctrodos. Porém, uma corrente demasiado elevada resulta numa diminuição significativa da eficiência do método. Além disso, a selecção da densidade de corrente deve ser feita tendo em conta outros parâmetros operacionais, tais como, pH e temperatura de forma a garantir uma elevada eficiência de corrente (Chen, 2004).

Temperatura

A temperatura tem influência na EC. Estudos efectuados sobre a oxidação/dissolução de ânodos de Al no intervalo de temperatura de 2 a 90°C concluíram que a eficiência de corrente relativa ao ânodo de Al aumenta rapidamente quando a temperatura da mistura reaccional varia de 2 a 30°C. O aumento da temperatura vai acelerar a velocidade de destruição da membrana de óxido, aumentando a eficiência de corrente. Porém, quando a temperatura sobe acima de 60°C a eficiência de corrente começa a baixar. Neste caso, o volume do colóide $\text{Al}(\text{OH})_3$ diminui e os poros formados no ânodo de Al fecham-se. Estes factores devem ser responsáveis pela diminuição da eficiência de corrente (Liu *et al.*, 2010; Chen, 2004).

As principais desvantagens da EC são (Martínez-Huitle e Brillas, 2009)

- a passivação do ânodo pela deposição de lamas nos eléctrodos, que pode inibir o processo electrolítico no modo de operação contínuo.
- a existência de altas concentrações de iões ferro e alumínio no efluente, que têm que ser removidas posteriormente.

Deste modo, apresentam-se na Tabela 2.5, alguns estudos em que foi usada a EC no tratamento de lixiviados.

Tabela 2.5- Tratamento de lixiviados usando a electrocoagulação

<i>Método</i>	<i>Condições experimentais</i>	<i>Resultados / % Remoção</i>	<i>Referências</i>
Electrocoagulação	Eléctrodos: Al-Cu e Fe-Cu Tempo: 20 minutos DDP: 15V	Al-Cu: TOC - 7,3 Fe-Cu: TOC - 4,7 CQO: 30 - 50	Tsai <i>et al.</i> , 1997
Electrocoagulação + Separação magnética + Oxidação electroquímica	EC: eléctrodos de ferro Oxidação electroquímica: ânodo de Ti/PbO ₂ cátodo de folhas de titânio	Após a EC + separação magnética: CQO - 12 Após oxidação electroquímica: CQO - 96,6	Ilhara <i>et al.</i> , 2004
Electrocoagulação	Eléctrodos: Ferro e alumínio Tempo: 30 minutos j: 348 A m ⁻²	Ferro: CQO - 32 Alumínio: CQO - 46	Ilhan <i>et al.</i> , 2008
Electrocoagulação	Eléctrodos: Ferro Tempo: 90 minutos j: 4,96 mA cm ⁻²	CQO - 49,8 NH ₃ -N - 38,6	Li <i>et al.</i> , 2011
Electrocoagulação + Oxidação electroquímica	EC: eléctrodos de ferro Oxidação electroquímica: ânodo de BDD pH 6 ou pH natural (8,6) j: 30 mA cm ⁻²	Para pH 6: CQO - 72 TOC - 43 Para pH natural: CQO - 47 TOC - 43	Norma <i>et al.</i> , 2012a
Após tratamento biológico Electrocoagulação + Oxidação electroquímica	EC: eléctrodos de ferro Oxidação electroquímica: ânodo de BDD pH 6 ou pH natural (7,8) j: 200 A m ⁻²	Para pH 6: CQO - 75 TOC - 38 Para pH natural: CQO - 68 TOC - 33	Norma <i>et al.</i> , 2012b

2.4.4.2 Oxidação electroquímica

A oxidação electroquímica pode ser uma forma eficiente e versátil de controlo da poluição, modificando, degradando ou mineralizando compostos orgânicos através de processos onde o único reagente envolvido é o electrão, que é um “reagente limpo” (Bertazolli e Pelegrini, 2002; Panizza e Cerisola, 2005; Mohan *et al.*, 2007).

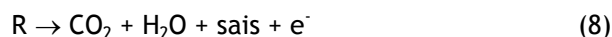
O mecanismo de degradação electroquímica de poluentes é um fenómeno complexo. De entre todos os processos electroquímicos, o procedimento mais popular para o tratamento de águas residuais é a oxidação anódica (OA), devido às suas propriedades únicas, como eficiência energética, versatilidade, facilidade de automatização e baixo custo (Mohan *et al.*, 2007).

Deste modo, na aplicação da oxidação anódica para o tratamento de águas residuais que contêm poluentes orgânicos, dois caminhos diferentes podem ser seguidos (Anglada *et al.*, 2009):

- a conversão electroquímica, onde os compostos orgânicos apenas são oxidados parcialmente (Equação 7), podendo transformá-los em produtos mais biodegradáveis, que poderão posteriormente ser tratados por métodos biológicos.



- a combustão electroquímica, onde os compostos orgânicos são transformados em água, dióxido de carbono e outras espécies inorgânicas (Equação 8).



Segundo Mohan e colaboradores (2007), o mecanismo de degradação electroquímica de poluentes orgânicos é um fenómeno complexo, podendo ocorrer dois processos diferentes no ânodo, um por via directa e outro por via indirecta.

✓ Oxidação anódica directa

Se o ânodo possui uma alta actividade electrocatalítica e a electrólise ocorre a potenciais na zona de estabilidade do electrólito, a oxidação pode ocorrer directamente na superfície do eléctrodo (Mohan *et al.*, 2007). A oxidação directa de poluentes ocorre em duas etapas: (1) difusão dos poluentes a partir do seio da solução para a superfície do ânodo e (2) oxidação dos poluentes na superfície do ânodo, como se encontra ilustrado na figura 2.6.

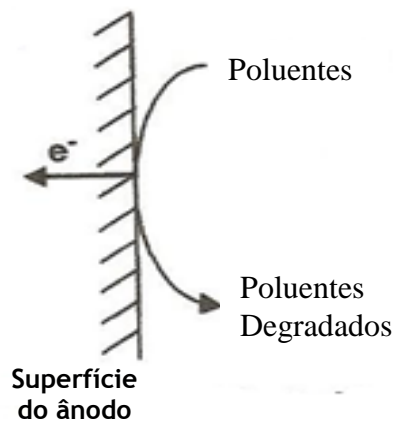


Figura 2.6- Princípio do processo de oxidação electroquímica directa (Adaptado: Anglada *et al.*, 2009)

A oxidação directa é teoricamente possível para baixos potenciais, antes da evolução do oxigénio. No entanto, o principal problema é a actividade catalítica diminuir devido à formação de um filme polimérico passivante na superfície do ânodo. Segundo Panizza e Cerisola (2009) esta diminuição depende das seguintes propriedades:

- adsorção de poluentes na superfície do ânodo,
- concentração de poluente,
- natureza dos compostos orgânicos.

Na electrólise directa, a velocidade da reacção de oxidação depende da actividade do eléctrodo, da taxa de difusão do poluente e da densidade de corrente (Mohan *et al.*, 2007).

A diminuição da actividade electrocatalítica é menos pronunciada com ânodos com propriedades de adsorção fraca e superfície inerte, como é o caso do eléctrodo de Diamante Dopado com Boro (BDD) (Panizza e Cerisola, 2009).

✓ Oxidação anódica indirecta

No processo de oxidação anódica indirecta, agentes oxidantes fortes são electrogerados na superfície do ânodo, oxidando, posteriormente, os poluentes (Anglada *et al.*, 2009), como se encontra esquematizado na Figura 2.7. Assim, a electrólise indirecta evita a formação de filmes passivantes na superfície do eléctrodo, evitando a troca directa de electrões entre produtos orgânicos e a superfície do ânodo.

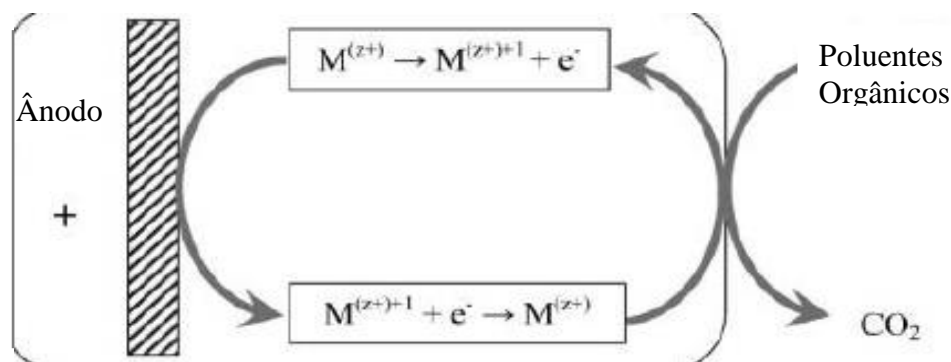
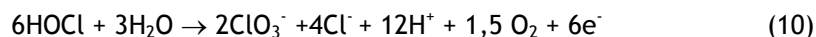


Figura 2.7- Princípio do processo de oxidação electroquímica indirecta/mediada (Adaptado: Panizza e Cerisola, 2009)

Estes reagentes redox agem como um intermediário, podendo esta reacção ocorrer na mediação da superfície do ânodo, como é o caso do radical hidroxilo, ou no seio da solução, como é o caso do cloro, do ozono e do peróxido de hidrogénio (Mohan *et al.*, 2007; Panizza e Cerisola, 2009). As reacções responsáveis pela oxidação indirecta no seio da solução na presença de cloretos encontram-se nas equações 9 a 15 (Deng e Englehardt, 2007):

- Reacções anódicas:



- Reacções no seio da solução:



- Reacções catódicas:



Como foi referido anteriormente, a oxidação electroquímica depende de vários parâmetros sendo o mais importante o material de eléctrodo. Por este motivo, uma vasta gama de materiais têm sido alvo de estudos, o PbO_2 , o SnO_2 , a Pt, o IrO_2 , o carbono vítreo, a grafite e, mais recentemente o BDD, têm sido materiais usados como eléctrodo para estudos de electrodegradação (Panizza e Cerisola, 2005).

- Eléctrodo de BDD

O diamante é um dos melhores isoladores eléctricos existentes na natureza, mas quando dopado com boro torna-se semicondutor, possuindo uma estrutura cristalina e superfície

comparativamente rugosa. Os eléctrodos de BDD possuem propriedades electroquímicas significativamente diferentes de outras formas alotrópicas do carbono que são usadas como materiais de eléctrodo, tais como a grafite pirolítica e o carbono vítreo (Xu *et al.*, 1997).

Assim, nos últimos anos têm vindo a aumentar os estudos que focam a aplicação de eléctrodos de BDD, para aplicação no tratamento de efluentes que contenham diferentes tipos de poluentes orgânicos persistentes (Panizza e Cerisola, 2005; Ciríaco *et al.*, 2009). O eléctrodo de BDD possui propriedades importantes e invulgaes que o distinguem dos eléctrodos convencionais, tais como (Panizza e Cerisola, 2005;):

- tempo de vida elevado,
- uma janela de potencial de trabalho muito larga, pois apresenta um elevado potencial tanto na zona de evolução do oxigénio como do hidrogénio,
- estabilidade em relação à corrosão, mesmo na presença de meios agressivos,
- estabilidade electroquímica que leva a respostas estáveis durante o processo,
- uma superfície inerte com baixa capacidade de adsorção de reagentes ou produtos do meio aquoso, sendo considerado um eléctrodo não-activo,
- eficiências de corrente elevadas e possibilidade de conduzir à completa mineralização de uma extensa gama de compostos orgânicos.

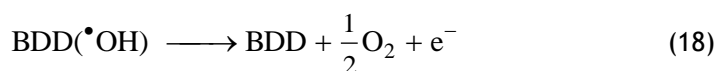
Embora o BDD apresente um excelente desempenho, e as espécies electroquimicamente activas não sejam, geralmente, adsorvidas à sua superfície, o comportamento do eléctrodo de BDD está fortemente relacionado com a geração electroquímica de radicais hidroxilo, na região de potencial de evolução de oxigénio, ou seja, na zona de decomposição da água (Panizza e Cerisola, 2005, Enache *et al.*, 2009). Assim, para potenciais na zona de evolução do oxigénio, tanto a oxidação do composto orgânico como a evolução do oxigénio ocorrem no BDD por intermédio dos radicais hidroxilo produzidos a partir da reacção de decomposição da água (equação 16).



Os radicais ficam fracamente adsorvidos na sua superfície do ânodo e pouco interagem com a mesma. Estes radicais podem oxidar completamente moléculas orgânicas (R) a CO₂ e H₂O, de acordo com a equação 17:



e/ou participar na reacção de evolução de O₂, segundo a equação 18:



Devido a todas estas propriedades, os tratamentos electroquímicos com BDD têm mostrado uma grande eficácia para diversos fins, tais como tratamentos de desinfecção de esgotos, ou purificação de águas subterrâneas e águas naturais. Um grande número de publicações científicas tem mostrado que o BDD é eficiente no tratamento de efluentes sintéticos e reais que contenham compostos orgânicos e/ou inorgânicos (Panizza *et al.*, 2001; Panizza e Cerisola, 2005, Enache *et al.*, 2009; Polcaro *et al.*, 2010).

No caso dos lixiviados de aterros sanitários, oxidação electroquímica com ânodos de BDD pode eliminar significativamente os contaminantes orgânicos, a amónia e a cor do lixiviado. Desta forma, são apresentados na Tabela 2.6, vários estudos de tratamento de lixiviados através de oxidação electroquímica.

Tabela 2.6- Tratamento de lixiviados usando Oxidação electroquímica

<i>Método</i>	<i>Condições experimentais</i>	<i>Resultados / % remoção</i>	<i>Referências</i>
Oxidação electroquímica + Troca iónica	Ânodo: BDD Cátodo: Aço inoxidável j: 900 A.m ⁻²	CQO: 79 - 96 NH ₄ ⁺ -N: 97 - 99	Cabeza <i>et al.</i> , 2007
Tratamento biológico + Oxidação electroquímica	Ânodo: BDD Cátodo: Titânio Tempo: 4 horas A: 5 cm ² i: 60 mA	TOC: 98,3	Zhao <i>et al.</i> , 2010b
Oxidação electroquímica	Eléctrodo: BDD em silício circular Tempo: 8 horas j: 450 A.m ⁻² A: 70 cm ²	CQO: 51 NH ₄ ⁺ -N: 34	Anglada <i>et al.</i> , 2010
Oxidação electroquímica	Eléctrodo: BDD Tempo: 6 horas j: 300 A.m ⁻² Diluição: 1:8	CQO: 88 NH ₃ -N: 24 Abs (275 nm): 87	Fernandes <i>et al.</i> , 2011

Contudo, embora os métodos electroquímicos tenham sido aplicados com sucesso no tratamento de lixiviados, são bastante dispendiosos quando comparados com os métodos

biológicos. Frequentemente, a oxidação electroquímica não é considerada como um tratamento completo para os lixiviados, mas sim como uma etapa de polimento num processo combinado ou como uma unidade auxiliar em situações de emergência (Zhang *et al.*, 2011).

2.5. Metais Pesados

A pesquisa sobre metais pesados nos aterros chamou a atenção de especialistas de todo o mundo. As investigações são principalmente sobre o conteúdo, a poluição e a quantidade total de metais (Liu e Sang, 2010), contudo, ainda existe pouco conhecimento sobre o comportamento e remoção de metais pesados em lixiviados (Çeçen e Gürsoy, 2001).

Desta forma, durante as últimas décadas, a monitorização de metais pesados no lixiviado tem sido comumente prescrito pelas autoridades e realizada rotineiramente por operadores do aterro, uma vez que, devido à sua potencial toxicidade, quando presentes em lixiviados, é crucial o seu correcto tratamento (Rana *et al.*, 2004). De facto, os metais pesados estão entre as várias substâncias com potencial cancerígeno confirmado ou co-carcinogénico que foram identificados nos lixiviados dos aterros (Rana *et al.*, 2004). Os metais que causam maior preocupação são o zinco, cobre, cádmio, chumbo e níquel, sendo os quatro primeiros especialmente interessantes por causa da sua fitotoxicidade, o último acumula, em geral, nos rins e provoca reacções alérgicas, bem como transtornos de rins, pulmões ou fígado (Karwowska, 2012).

Contudo, os metais encontrados nos lixiviados não são necessariamente um sintoma de que há resíduos industriais dispostos clandestinamente, mas sim uma consequência da presença de metais em todos os materiais. Devido a determinados produtos necessitarem de possuir propriedades químicas e físicas específicas, alguns metais pesados, incluindo o mercúrio, chumbo e cádmio, são adicionados intencionalmente a certos produtos industriais e de consumo, tais como baterias, interruptores de circuitos e certos pigmentos, verificando-se uma variação do padrão de uso destes metais ao longo dos anos (Veglio e Beolchini, 1997). Deste modo, a vasta utilização de metais pesados e dos seus compostos por parte das indústrias modernas resultou em grandes quantidades desses elementos descarregadas no meio ambiente (Rana *et al.*, 2004).

De facto, sempre existiu um mito, de que, os lixiviados de aterros sanitários apresentavam elevadas concentrações de metais dissolvidos. Em lixiviados com pH ácido, realmente podem ocorrer concentrações mais elevadas de alguns metais. Assim, as quantidades de metais são menores nos aterros mais antigos uma vez que os seus lixiviados apresentam valores de pH mais elevados, como se comprova na Tabela 2.7 (Renou *et al.*, 2008; Liu e Sang, 2010). Isto deve-se ao pH mais alto e à menor matéria orgânica dissolvida (aumento de adsorção e

precipitação) (Kulikowska e Klimiuk, 2007; Ziyang *et al.*, 2009), sendo o ferro o metal que apresenta uma maior concentração nos lixiviados (Renou *et al.*, 2008).

Tabela 2.7 - Metais pesados na composição de lixiviados (adaptado de Renou *et al.*, 2008)

<i>Idade</i>	<i>Local</i>	<i>Mn / mg L⁻¹</i>	<i>Cu / mg L⁻¹</i>	<i>Al / mg L⁻¹</i>	<i>Fe / mg L⁻¹</i>
Novo	Itália	0,04	-	-	2,7
Intermédio	Canadá	0,028 - 1,541	-	<0,02 - 0,92	1,28 - 4,9
Intermédio	Hong Kong	0,182	0,12	-	3,811
Intermédio	Coreia do Sul	16,4	0,78	-	76
Intermédio	Espanha	0,17	0,26	-	7,45
Velho	Brasil	0,2	0,08	<1	5,5
Velho	França	0,13	0,005 - 0,04	2	26
Velho	Malásia	15,5	-	-	4,1 - 19,5
Velho	Coreia do Sul	0,298	0,031	-	-

Segundo Jensen e Christensen (1999), as espécies e a concentração de metais pesados variam bastante em lixiviados de diferentes aterros. Porém, aterros municipais que contenham uma mistura de resíduos domésticos, comerciais, industriais e de tratamento de lamas costumam produzir lixiviados com concentrações de metais pesados na ordem das mg L⁻¹ (Rana *et al.*, 2004). Contudo, em comparação com a quantidade total de metais pesados eliminados em aterros, o teor de metais pesados do lixiviado é relativamente baixo, sendo que a maior parte dos metais fica retido no aterro. Os mecanismos que estão envolvidos na solubilização dos metais e os que agem no seu aprisionamento nos aterros passam por remoções de oxidação e redução, precipitação e dissolução, formação de complexos com substâncias orgânicas e iões inorgânicos, metilação, adsorção e biosorção.

Assim, os metais uma vez libertados no ambiente, podem acumular nos solos sob diferentes formas, como compostos extraíveis solúveis em água ou ligados a carbonatos, a óxidos de ferro e manganês e à matéria orgânica (Veglio e Beolchini, 1997; Rana *et al.*, 2004). Em consequência, deve ser esperado que a lixiviação de metais pesados a partir dos aterros sanitários irá continuar durante um longo período de tempo, mesmo após do encerramento do aterro (Wang *et al.*, 2002).

2.5.1 Especiação dos metais pesados em lixiviados

Um aspecto importante na avaliação do destino dos metais é a forma como estes existem quando eliminados, isto é, se se encontram na sua forma elementar ou na forma de

compostos susceptíveis de se formar dentro do aterro, sendo que a presença de sulfuretos e de hidróxidos (OH⁻) potenciam a precipitação de metais (Baun e Christensen, 2004). Sendo que, o ião metálico livre constitui, tipicamente, menos de 10%, da concentração total do metal (Baun e Christensen, 2004).

Encontra-se referenciado que os metais podem existir em várias espécies químicas em meio aquoso. Baun e Christensen (2004) efectuaram uma revisão da literatura sobre a especiação de metais pesados em lixiviados, no que se refere ao fraccionamento físico (particulado, coloidal e dissolvido) e fraccionamento químico (complexos orgânicos, complexos inorgânicos e iões metálicos livres (Baun e Christensen, 2004). Desta forma, as propriedades físico-químicas das diferentes formas influenciam a sua mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade (Li *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2011). Assim, a mobilidade dos referidos metais, e, portanto, o risco potencial de águas subterrâneas e superficiais depende em parte da capacidade de complexação da matéria orgânica nos resíduos depositados (Wu *et al.*, 2011; Karwowska, 2012). Assim, em geral, os metais pesados nos lixiviados são predominantemente distribuídos nas fracções dissolvidas e coloidais, enquanto as suas concentrações em fracções particuladas são baixas, e frequentemente indetectáveis (Wu *et al.*, 2011)

Os lixiviados, tal como referido anteriormente, contêm uma grande variedade de metais pesados, destacando-se, cádmio, níquel, zinco, cobre, crómio e chumbo, devido à rejeição de resíduos contendo metais nos aterros sanitários (Jensen e Christensen, 1999). Geralmente estes metais são encontrados em concentrações moderadas, sendo os valores típicos apresentados na tabela 2.8 (Jensen e Christensen, 1999; Kjeldsen *et al.*, 2002).

Tabela 2.8 - Concentrações de metais em aterros sanitários (Fonte: Jensen e Christensen, 1999; Kjeldsen *et al.*, 2002)

	Elemento	Jensen e Christensen, 1999	Kjeldsen <i>et al.</i> , 2002
Concentração / mg L ⁻¹	Cádmio	2 ± 20	0,0001 - 0,4
	Crómio	100 ± 500	0,02 - 1,5
	Níquel	100 ± 40	0,015 - 13
	Zinco	500 ± 2000	0,03 - 1000
	Cobre	100 ± 20	0,005 - 10
	Chumbo	50 ± 200	0,001 - 5
	Arsénio	-	0,01 - 1
	Mercúrio	-	0,00005 - 0,16

Assim, verifica-se que as espécies e concentração de metais pesados variam amplamente em lixiviados de diferentes aterros (Jensen e Christensen, 1999). Desta forma, evidencia-se a crescente atenção que tem sido dado ao perigo potencial para a saúde apresentada pela presença de metais pesados no meio ambiente, devido ao seu efeito tóxico sobre os sistemas vivos, levando à necessidade de tratamento destas espécies usando métodos económicos e eficazes.

2.5.2 Tratamento dos metais pesados em lixiviados

Os tratamentos de lixiviado para reduzir os altos teores de matéria orgânica e os teores de metais pesados simultaneamente representam um grande desafio. Apesar de alguns dos contaminantes dos lixiviados poderem ser removidos com sucesso por tratamentos biológicos, este não será a partida o método mais eficaz para a eliminação dos metais pesados uma vez que estes são, de uma maneira geral, considerados bio-refractários (Wang *et al.*, 2002). No entanto, segundo estudos realizados por Çeçen e Gürsoy (2001) demonstraram que metais pesados e metais alcalino-terrosos podem ser parcialmente removidos por métodos biológicos devido à biosorção (Çeçen e Gürsoy, 2001). No estudo efectuado por Kheradmand e seus colaboradores (2010), no tratamento de lixiviado de aterro sanitário municipal usando digestores anaeróbios combinados, verificaram que o método foi eficaz na remoção de ferro, cobre, manganês e níquel, alcançando remoções na faixa de 88,8 - 99,9%, no entanto, no caso do zinco, a eficiência de remoção foi de cerca de 50%.

Nos últimos anos, várias tentativas foram feitas para a remoção de iões metálicos, por exemplo, por troca iónica, por adsorção e pela via electroquímica (Karwowska, 2012). O crómio tem sido muitas vezes tratado por processos de precipitação ou troca iónica, adsorção e osmose inversa, sendo alcançadas remoções de cerca de 96%. No entanto, todos estes tratamentos têm custos elevados e geram grandes quantidades de lamas (Rana *et al.*, 2004).

O estudo efectuado por Afsharnia e colaboradores (2012) teve como propósito investigar o efeito da evaporação-destilação e da ultrasonicação em lixiviados, constatando que houve uma redução de 95,60% de níquel e de 94,68% de zinco, após tratamento por evaporação-destilação. O efeito máximo da sonicação levou a uma redução de 96,81% e 95,75%, para o níquel e zinco, respectivamente. Assim, concluíram que após o tratamento de evaporação-destilação, não houve influência significativa do ultra-som na redução destes metais pesados.

A osmose inversa parece ser um método mais eficaz para o tratamento para os lixiviados, vários estudos realizados à escala laboratório e industrial, já demonstraram o desempenho da osmose inversa na separação dos poluentes nos lixiviados dos aterros sanitários (Linde *et al.*,

1995). Segundo Peters *et al.* (1998) a eficiência de remoção de CQO e de metais pesados é de 98 e 99%, respectivamente.

Um estudo efectuado por Orescanin *et al.* (2011) em que amostras de lixiviado foram submetidas a um tratamento combinado com óxido de cálcio, seguido de cloreto férrico e, finalmente, clinoptilolite, tendo sido determinados os teores em metais pesados. Após tratamento com óxido de cálcio, verificaram-se remoções de 75,00%, 95,34%, 56,52%, 78,72%, 73,02% e 100% para o crómio (IV), ferro, níquel, cobre, zinco e chumbo, respectivamente. A adição de cloreto férrico levou a uma diminuição do pH de 12,84 para 8,96, sendo que estas condições favorecem a remoção de metais pesados por coagulação/floculação, obtendo-se remoções de 96,16% para o ferro e 86,03% para o zinco. No final do tratamento com clinoptilolite, a remoção atingiu valores de 98,12% para o ferro e 93,97% para o zinco. Segundo estes autores, o óxido de cálcio pode ser utilizado num passo de pré-tratamento antes de um tratamento electroquímico ou de tecnologias de membrana.

Orescanin e seus colaboradores (2012) efectuaram o tratamento de três lixiviados, provenientes de diferentes aterros, usando um pré-tratamento com óxido de cálcio ao qual se seguiu um tratamento por electrocoagulação/electroxidação, usando eléctrodos de ferro, de aço inoxidável e alumínio. Estes autores verificaram com este tratamento combinado, as remoções de ferro, zinco, crómio, níquel, cobre e chumbo atingiram valores de remoção entre os 78 a 100%.

O estudo efectuado por Rana e seus colaboradores (2004) com o objectivo de verificar a eficácia de processos electroquímicos na remoção de iões crómio de águas residuais usando um eléctrodo de aerogel de carbono, concluíram que a sua remoção é altamente dependente do pH. Verificou-se que a remoção do metal aumenta significativamente a pH 2 e com condições de carga elevada (0,8 A h), alcançando uma redução de 98,5% do metal.

Assim, a tecnologia electroquímica, sendo uma alternativa aos métodos convencionais para a eliminação de matéria orgânica não biodegradável, pela sua oxidação no ânodo, poderá, simultaneamente, ser utilizada para a eliminação de metais pesados, pela sua redução no cátodo (Rana *et al.*, 2004).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Nesta secção, para além de se efectuar uma descrição sumária das características do lixiviado, referem-se também os equipamentos utilizados durante o presente trabalho. Posteriormente, é efectuada uma descrição da célula electrolítica e da montagem utilizada para os ensaios de electrocoagulação e de oxidação anódica do lixiviado, sendo apresentadas as condições experimentais estudadas. Finalmente, é feita uma descrição dos métodos usados para a monitorização dos metais e para as medições de Carência Química de Oxigénio (CQO).

3.1. Amostragem e Caracterização do efluente

As amostras de lixiviado, utilizadas no presente trabalho, são provenientes da estação de tratamento de águas lixivantes do aterro sanitário intermunicipal da Capinha, no concelho do Fundão, da Resistrela, que recolhe os resíduos sólidos de catorze municípios da região da Cova da Beira e da Beira Interior Norte. As amostras foram recolhidas no tanque de equalização, à entrada do tratamento biológico em Fevereiro de 2012. As características físico-químicas destes lixivios encontram-se na Tabela 3.1. Todas as amostras foram recolhidas e armazenadas em recipientes plásticos de 25 L e conservadas a 4°C, até à realização do tratamento e análises.

Tabela 3.1 - Características do lixiviado da Resistrela à entrada do tratamento biológico

<i>Propriedade</i>	<i>Valor médio</i>
pH	8,5
Condutividade / mS cm ⁻¹	36,1
CQO / g L ⁻¹	21,7
Crómio / mg Cr L ⁻¹	6,0
Ferro / mg Fe L ⁻¹	24,0
Zinco / mg Zn L ⁻¹	1,8
Mercúrio / mg Hg L ⁻¹	0,0033
Chumbo / mg Pb L ⁻¹	0,3

As amostras estudadas possuíam aparência heterogênea, cor escura e alta turbidez, como se observa na figura 3.1.



Figura 3.1 - Aparência dos lixiviados em estudo

3.2. Reagentes

Nas digestões das amostras para determinação dos metais, recorreu-se ao uso de soluções comerciais de ácido nítrico (Sigma-Aldrich, 65%) e ácido clorídrico (Sigma-Aldrich, 37%).

Para efectuar a calibração na determinação dos metais Cr, Fe e Zn, usaram-se soluções padrão comerciais de 1000 mg L⁻¹ de Cr (BDH Laboratory supplies Spectrosol) e de Fe e Zn de 1000 mg L⁻¹ (Merck).

Para as determinações da CQO, foram utilizados os seguintes reagentes: para a preparação da solução de ácido sulfúrico/sulfato de prata usou-se ácido sulfúrico da Sigma-Aldrich (95-97% pureza) e Ag₂SO₄ da Carlo Erba (98,5% pureza). Para a solução de digestão de dicromato usou-se HgSO₄ da Sigma-Aldrich (99% pureza) e K₂Cr₂O₇ da Panreac (99% pureza). Para a solução de Sulfato Ferroso Amoniacal usou-se Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.H₂O da Fluka (99% pureza). A solução de ferroína, utilizada como indicador, foi preparada a partir de 1,10-fenantrolina monohidratada da Sigma-Aldrich (≥99,5% pureza) e FeSO₄.7H₂O da Merck (99,5% pureza). A solução padrão usada na CQO foi C₈H₅O₄K da Sigma-Aldrich (≥99,5% pureza).

3.3. Equipamento

As medidas de condutividade das amostras recolhidas ao longo dos ensaios de EC foram efectuadas com um condutivímetro Mettler Toledo (Figura 3.2 (a)) e as medições de pH foram realizadas através de um HI 931400 microprocessor pH meter Hanna Instruments (Figura 3.2 (b)).

Para alcançar a evaporação e refluxo das amostras recolhidas, recorreu-se ao uso de placas de agitação/aquecimento PSelecta Agimatic-N.

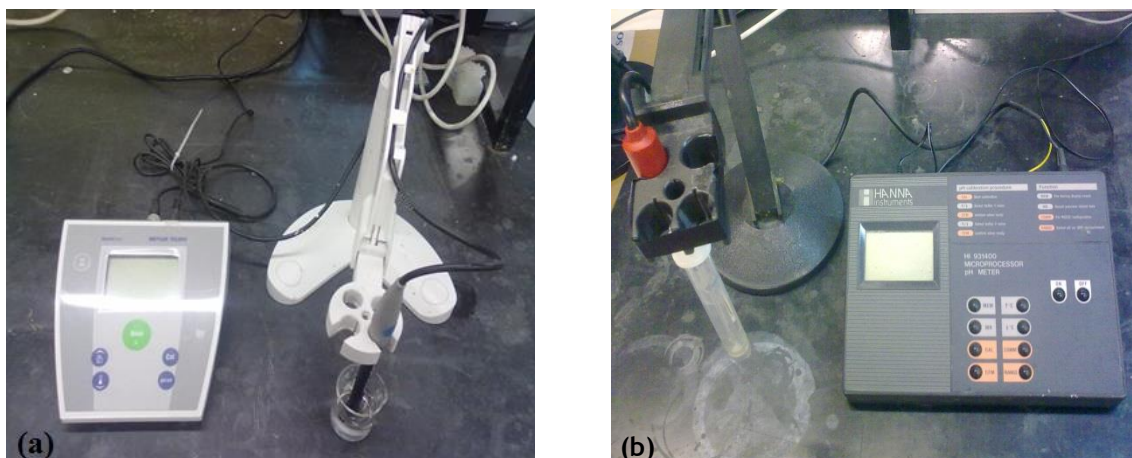


Figura 3.2 - Material usado na medição de condutividade e pH. (a) Condutivímetro Mettler Toledo, (b) pH meter Hanna Instruments

Para a determinação dos metais em estudo utilizou-se o Espectrofotómetro de absorção atómica com chama PYE UNICAM acoplado a uma unidade SPS computer e recorreu-se ao uso de lâmpadas de cátodo oco (Figura 3.3).



Figura 3.3 - Espectrómetro de absorção atómica da PYE UNICAM SP9

Para a determinação da CQO, o ácido sulfúrico/sulfato de prata foi medido através de um doseador de ácido Socorex calibrex 520 (Figura 3.4 (a)). Para a homogeneização das amostras foi utilizado um vórtex VWR VV3 (Figura 3.4 (b)). O digestor usado neste método foi um Spectroquant TR 420 da Merck (Figura 3.4 (c)), e, finalmente, a titulação foi efectuada utilizando um titulador automático Metrohm 876 Dosimat Plus (Figura 3.4 (d)).



Figura 3.4 - Material utilizado na realização do teste de CQO. Socorex calibrex 520, (b) VWR VV3, (c) Merck Spectroquant TR 420, (d) Metrohm 876 Dosimat Plus

3.4. Ensaaios Electroquímicos

3.4.1. Ensaaios de electrocoagulação

No presente estudo, a fim de compreender o comportamento do ferro, e, paralelamente, do crómio e do zinco, foi feita a monitorização destes metais, existentes no lixiviado, ao longo do tratamento de electrocoagulação (EC), com a aplicação de densidade de corrente constante de 2,5 A. O tratamento de electrocoagulação foi realizado em modo batch à temperatura ambiente e sem adição de electrólito, numa célula electroquímica de compartimento único, constituída por um ânodo e um cátodo de ferro, ambos com áreas imersas de 40 cm² e com distância entre eles de 1 cm, os ensaios decorreram sem agitação usando-se um volume de lixiviado tratado de 500 mL. A Figura 3.5 ilustra o esquema de montagem experimental usada na electrocoagulação.

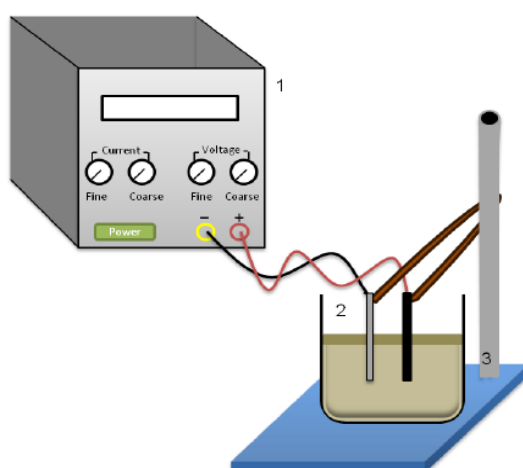


Figura 3.5 - Esquema da montagem experimental usada no tratamento de electrocoagulação.

Legenda: 1 - Fonte de alimentação, 2 - Eléctrodos de ferro (40 cm²), 3 - Reservatório da amostra

Para a monitorização dos metais ao longo da EC, foram realizados dois conjuntos de ensaios de 3 h, num dos quais, a amostragem efectuou-se em intervalos de tempo de 1 h e, no outro caso, em intervalos de 30 min.

Para monitorizar a variação dos metais em intervalos de tempo mais curtos, de 15 minutos, ao longo das 3 horas de EC, foram efectuados ensaios seguindo-se a seguinte estratégia, as amostras foram recolhidas:

- (1) ao longo da primeira hora de ensaio e ao fim das 3 h,
- (2) entre a primeira e a segunda hora, e ao fim das 3 h,
- (3) entre a segunda e a terceira hora.

Desta forma, garantiu-se que o volume de lixiviado não ficaria muito reduzido nas últimas horas, o que levaria a alterações significativas do desempenho do processo. Todos os ensaios foram realizados em quadruplicado para a avaliação da reprodutibilidade dos resultados.

Este estudo foi efectuado usando amostras de lixiviado com dois valores de pH inicial diferentes: pH natural (8,5) e pH 6. O ajuste do pH foi efectuado com solução de ácido sulfúrico 1 M.

Durante a EC foram colectadas amostras com um volume de 20 mL que foram, posteriormente centrifugadas e 10 mL da solução sobrenadante foi utilizado para análises posteriores.

3.4.2. Ensaios de Oxidação Anódica

Os ensaios de oxidação anódica (OA) com o ânodo de BDD foram realizados num sistema descontinuo com recirculação, utilizando-se a montagem esquematizada na Figura 3.6. Esta montagem é constituída por uma célula electroquímica, com recirculação de fluxo ascendente, com um ânodo de BDD de 20 cm² e um cátodo de aço inoxidável com igual área, sendo o volume de lixiviado tratado de 200 mL.

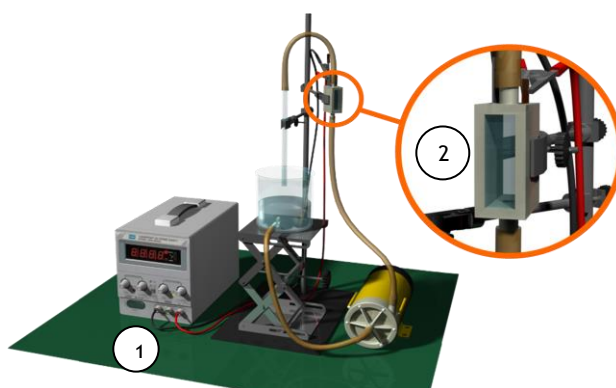


Figura 3.6 - Montagem experimental usada no tratamento de oxidação anódica. Legenda: 1 - Fonte de alimentação, 2 - Célula electroquímica (ânodo - BDD e cátodo - placa de aço inoxidável)

A oxidação anódica foi aplicada a dois tipos de amostra: à amostra do lixiviado bruto e ao efluente proveniente dos ensaios de electrocoagulação (2 ou 3 h). A tabela 3.2 apresenta um resumo das condições experimentais usadas nos ensaios de OA e nos ensaios combinados de EC seguida de OA.

Tabela 3.2 - Condições experimentais usadas nos ensaios de OA e tratamento combinado (EC + AO)

<i>Duração do ensaio de EC / h</i>	<i>Duração do ensaio de OA / h</i>	<i>pH</i>	<i>Densidade de corrente aplicada / A</i>	<i>Amostragem</i>
Tratamento de Oxidação Anódica				
-	8	8,5	1,0	Amostras retiradas de 2 em 2 horas (ensaios realizados em duplicado)
Tratamento combinado EC + AO				
3	8	8,5	EC - 2,5 AO - 1,0	Amostras retiradas de 2 em 2 horas (ensaios realizados em duplicado)
3	8	6	EC - 2,5 AO - 1,0	Amostras retiradas de 2 em 2 horas (ensaios realizados em duplicado)
2	8	6	EC - 2,5 AO - 0,6	Amostra inicial e final
3	8	6	EC - 2,5 AO - 0,6	Amostra inicial e final
3	8	8,5	EC - 2,5 AO - 1,0	Amostra inicial e final
3	8	8,5	EC - 2,5 AO - 1,4	Amostra inicial e final

3.5. Métodos de Análise

De seguida, apresentam-se os métodos de análise utilizados para monitorizar os metais nas amostras de lixiviado. Assim, a variação de metais durante os ensaios electroquímicos foi seguida por análises espectrofotométricas de absorção atómica de chama. Também foram

realizadas algumas análises de CQO para comparar a evolução deste parâmetro com a variação de cada metal, quando submetidos aos mesmos tratamentos nas mesmas condições operacionais.

3.5.1 Análise de metais pesados

O uso de espectrometria de absorção atômica, para a determinação do teor total de metais, torna necessário solubilizar os elementos a analisar. Assim, o procedimento analítico utilizado para a determinação dos metais no lixiviado, antes e após o tratamento electroquímico, inclui duas etapas distintas: (i) dissolução ou digestão da amostra e (ii) análise instrumental por EAA.

3.5.1.1 Digestão das amostras

Antes da realização de análises de absorção atômica de chama, as amostras foram submetidas a um ataque/tratamento, que consistiu numa digestão ácida da amostra com recurso a uma mistura de HNO_3 -HCl. No presente trabalho, foi efectuada a optimização deste método tendo como base o procedimento 3030F descrito no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (Eaton *et al.*, 2005). Foram testados diferentes volumes de ácido, bem como, diversos tempos de evaporação e de refluxo; tendo-se concluído que as condições óptimas de digestão são as que se encontram no procedimento que em seguida se descreve.

O método consistiu na dissolução da amostra, assim, transferiu-se, para um copo, um volume de 10 mL de amostra e adicionou-se 3 mL de ácido nítrico concentrado. Colocou-se o copo numa placa de aquecimento para promover a redução de volume, até cerca de 5 mL, tomando precaução para não deixar a amostra ferver. Posteriormente, deixou-se arrefecer a solução, e, seguidamente, lavaram-se as paredes do copo com água millipore e adicionou-se 5 mL de ácido nítrico concentrado. Tapou-se o copo com um vidro de relógio e colocou-se de novo a aquecer para permitir que ocorresse refluxo da amostra (durante 30 minutos). Deixou-se arrefecer, de seguida, adicionou-se 10 mL de uma solução ácido clorídrico (HCl concentrado diluído 2 vezes) e realizou-se de novo refluxo (durante de 15 min). Finalmente procedeu-se à filtração da solução e lavagem com água millipore, para um balão de 100 mL.

Todo o material utilizado nas análises foi previamente limpo e lavado com ácido nítrico antes da sua utilização. Para o controlo da qualidade dos reagentes e do material que se utilizou, foram efectuados ensaios em branco que integraram todo o processo analítico. Para cada série de amostras, foram realizados dois brancos.

A estimativa da reprodutibilidade do método descrito foi efectuada através da análise em replicado de algumas amostras de lixiviado. Para os metais em análise obtiveram-se coeficientes de variação inferiores a 5%.

3.5.2 Análise por espectrometria de absorção atómica com chama

A espectrometria de absorção atómica (EAA) permite a determinação quantitativa de elementos metálicos com elevada sensibilidade e rigor, sendo, por isso, um método mais utilizado para análise de metais numa ampla variedade de amostras ambientais (água, solos, sedimentos e plantas), de águas residuais e biológicos (tecidos e fluidos).

O princípio fundamental da espectrometria de absorção atómica envolve a medida da absorção da intensidade de radiação na zona do visível ou ultravioleta, com comprimento de onda característico do elemento em estudo, para que os átomos desse elemento sejam capazes de absorver a radiação, passando assim para um estado de energia mais elevado. Para se proceder às medições por EAA é necessário que a amostra a analisar se encontre na forma de vapor atómico, o que se consegue fornecendo suficiente energia térmica à amostra, de forma a dissociar os compostos químicos em átomos livres (Latino e Grossen, 1996).

Se um vapor atómico, contendo átomos livres no estado fundamental, é irradiado por uma radiação com energia correspondente à necessária para que se dê uma dada transição electrónica nos átomos, então estes absorvem energia. A intensidade inicial do feixe da radiação diminui de uma quantidade determinada pela concentração de átomos do elemento em estudo. A relação existente entre a absorvência e a concentração é análoga à definida pela Lei de Lambert-Beer.

Os dois tipos de atomizadores mais usados em EAA são a chama e o forno de grafite, sendo a espectrometria de absorção atómica com chama a técnica mais utilizada para análises elementares em níveis de mg/L.

No presente trabalho foram medidas absorvências das amostras de lixiviado, que sofreram previamente a digestão ácida, de forma a monitorizar os metais Cr, Fe e Zn, usando a espectrometria de absorção atómica com chama. As condições operacionais para a análise destes elementos estão apresentadas na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Condições operacionais na análise por EAA com chama

<i>Elemento</i>	<i>Comprimento de onda / nm</i>	<i>Slit</i>	<i>Chama</i>	<i>Altura do queimador</i>
Crómio	357,9	0,5	Ar / Acetileno *	3
Ferro	248,3	0,5	Ar / Acetileno	6
Zinco	213,9	0,5	Ar / Acetileno	6

* Chama rica em acetileno

3.5.2.1 Calibração

Para determinar o teor total dos metais por EAA com chama, utilizou-se o método de padrões externos para traçar a curva de calibração. Os padrões foram preparados por diluição, a partir de soluções comerciais de 1000 mg L⁻¹, com adição de ácido nítrico 0,01 M. Na Tabela 3.4 encontram-se os intervalos de concentrações das soluções padrão preparadas para cada elemento.

Tabela 3.4 - Intervalos de concentração das soluções padrão

<i>Elemento</i>	<i>Intervalo de concentração / mg L⁻¹</i>
Crómio	0,1 - 2,0
Ferro	0,05 - 2,0
Zinco	0,01 - 2,0

Para cada série de amostras foi efectuada sempre uma calibração, apresentando-se, a título de exemplo, uma das curvas de calibração obtidas para cada metal na figura 3.7.

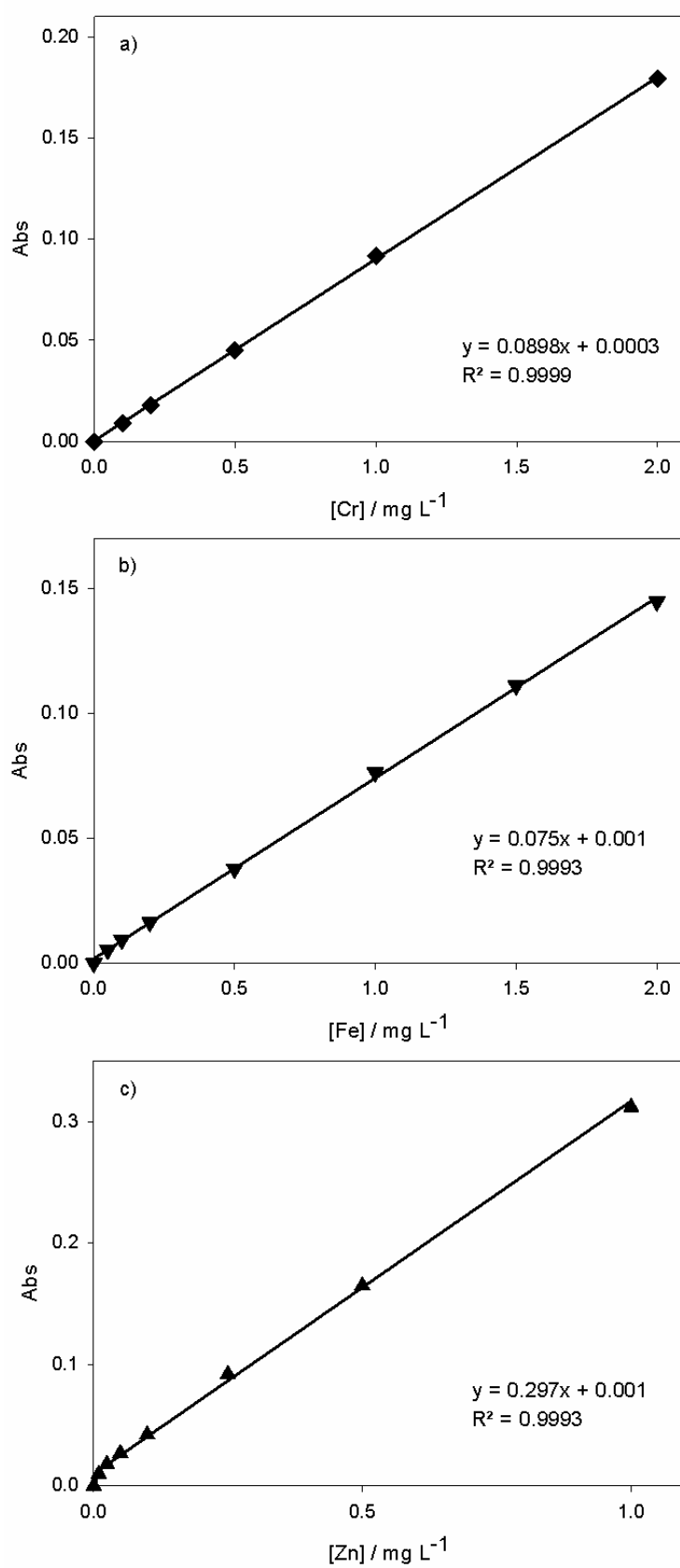


Figura 3.7 - Curvas de calibração do (a) crómio, (b) ferro, (c) zinco

3.5.2.2 Determinação dos limites de detecção e quantificação

A sensibilidade de um método é definida pelos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ). A menor concentração do analito que produz um sinal no aparelho significativamente diferente do sinal do branco é o limite de detecção. No presente trabalho este limite foi estimado estatisticamente usando a equação 19 (Miller e Miller, 1993):

$$LD = \frac{3 \times s}{m} \quad (19)$$

onde s é o desvio-padrão associado à regressão e m o declive da recta de calibração.

O limite de quantificação é definido como a menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra, com exactidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adoptadas, tendo sido, estimado estatisticamente usando a equação 20:

$$LQ = \frac{10 \times s}{m} \quad (20)$$

Assim, para a determinação dos limites de detecção e quantificação dos metais quantificados recorreu-se à análise estatística, os valores apresentados na tabela 3.5 resultam de cinco réplicas de resultados de calibração para cada elemento.

Tabela 3.5 - Limites de detecção e quantificação dos metais em estudo

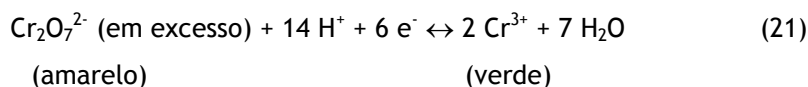
<i>Elemento</i>	<i>Limite de detecção / mg L⁻¹</i>	<i>Limite de quantificação / mg L⁻¹</i>
Crómio	0,027	0,091
Ferro	0,018	0,062
Zinco	0,031	0,10

3.5.3 Determinação da Carência Química de Oxigénio

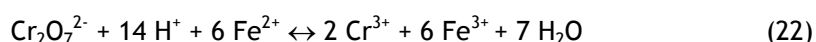
No presente estudo, a determinação do parâmetro de CQO nas amostras recolhidas ao longo do ensaio, permite-nos quantificar o teor de matéria orgânica contida na solução, susceptível de ser oxidada. Neste trabalho, utilizou-se o método titrimétrico com refluxo fechado, de acordo com um procedimento adaptado do descrito no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (Eaton *et al.*, 2005).

Basicamente, o método utilizado para a determinação de CQO envolveu uma oxidação da amostra em refluxo fechado, por um excesso conhecido de dicromato de potássio, em ácido sulfúrico e na presença de um catalisador (sulfato de prata), durante duas horas, à

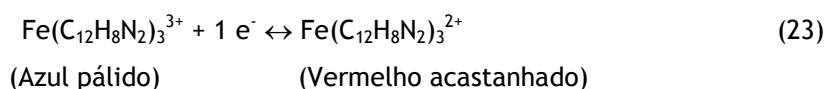
temperatura de 148°C. Nestas condições, a matéria orgânica susceptível de oxidação foi oxidada a CO₂ e H₂O, com a redução de uma quantidade equivalente de dicromato hexavalente (cor amarela) a crómio trivalente (cor verde):



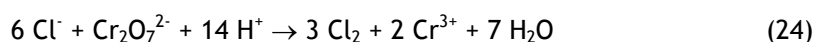
Depois da oxidação, o dicromato em excesso foi titulado com sulfato ferroso amoniacal (SFA), usando, como indicador, uma solução de ferroína, de acordo com a seguinte reacção.



A cor vermelha acastanhada do ponto de equivalência é devido à formação de um complexo do ião ferroso com a fenantrolina, que tem lugar quando o dicromato é reduzido a Cr (III), e portanto um excesso de sulfato ferroso amoniacal resulta num excesso de Fe (II):



Uma vez que os lixiviado contêm iões cloreto, e estes interferem na análise sendo também oxidados:



Esta interferência é ultrapassada pela adição de sulfato de mercúrio à solução de digestão de dicromato, que leva a uma complexação dos iões cloreto.

Normalmente, para avaliar o rigor do método, analisam-se padrões de CQO preparados com hidrogenoftalato de potássio, usado como matéria orgânica oxidável, escolhido como padrão devido à sua estabilidade em solução e à sua completa oxidação nas condições da análise.

Na prática, para a determinação da CQO, colocou-se num tubo, 1,0 mL da solução de digestão de dicromato, 1,5 mL de amostra e 2,0 mL de solução de ácido sulfúrico/sulfato de prata; no caso do branco, o volume de amostra foi substituído por água destilada. Seguidamente, os tubos foram colocados no digestor durante 2 horas, a 148°C. Decorrido o tempo estabelecido, titularam-se as amostras com auxílio do titulador automático com sulfato ferroso amoniacal e o ponto final foi detectado com solução de ferroína.

A CQO vem expressa em termos de miligramas de oxigénio por litro de amostra.

4. Resultados e Discussão

Os resultados apresentados neste capítulo dividem-se em duas partes distintas: uma primeira parte, em que foram analisados alguns metais em amostras iniciais e finais recolhidas de um trabalho de electrocoagulação e oxidação anódica de lixiviados de aterros sanitários que estava a decorrer no laboratório; uma segunda parte, em que foram efectuados estudos sistemáticos de electrocoagulação a diferentes valores de pH, seguida de oxidação anódica, de lixiviados de aterros sanitários, e em que foram recolhidas amostras ao longo do ensaio para tentar compreender o mecanismo de remoção dos metais ao longo dos ensaios.

4.1 Determinação do Teor de Metais em Amostras de Lixiviados Tratados por Processos Electroquímicos

Na Tabela 4.1 apresentam-se os resultados obtidos para as determinações de metais em amostras submetidas a diferentes tratamentos de electrocoagulação, a intensidade de corrente constante de 2,5 A, com duração de 2 e de 3 h, em que algumas das amostras assim tratadas foram, posteriormente, submetidas a 8 h de oxidação anódica, efectuada a diferentes intensidades de corrente, compreendidas entre 0,6 e 1,4 A.

Tabela 4.1 - Concentrações de ferro, crómio e zinco das amostras de lixiviado submetidas a diferentes tratamentos de EC, de EC (2 h e 3 h de tratamento) seguida por OA, a diferentes densidades de corrente, e de OA

Operação (duração / h)	Concentração do Metal / mg L ⁻¹					
	Fe		Cr		Zn	
	inicial	final	inicial	final	inicial	final
EC (2h)	63,164	166,697	10,854	1,757	12,473	(*)
EC (3h)	63,164	312,473	10,854	2,754	12,473	0,031
EC(2h)+OA(8h; 0,6 A)	63,164	278,986	10,854	0,885	12,473	(*)
EC(3h)+OA(8h; 0,6 A)	63,164	137,819	10,854	0,636	12,473	(*)
EC(3h)+OA(8h; 1 A)	11,821	114,342	5,349	0,194	2,146	0,068
EC(3h)+OA(8h; 1,4 A)	11,821	26,387	5,349	(*)	2,146	0,632
OA (8h; 1 A)	24,778	3,787	5,858	5,462	1,975	0,604

(*) Valores abaixo do limite de detecção do método

Embora todas as amostras iniciais tivessem a mesma origem, o aterro sanitário da Capinha, no Concelho do Fundão, da Resistrela, o facto de as amostras serem suspensões pouco homogéneas, com uma elevada sazonalidade, faz com que haja uma variação significativa das

determinações iniciais, pelo que estas são sempre indicadas na Tabela 4.1. Na figura 4.1 estão representadas as remoções relativas para todos os metais em estudo referentes aos ensaios realizados em diferentes condições experimentais.

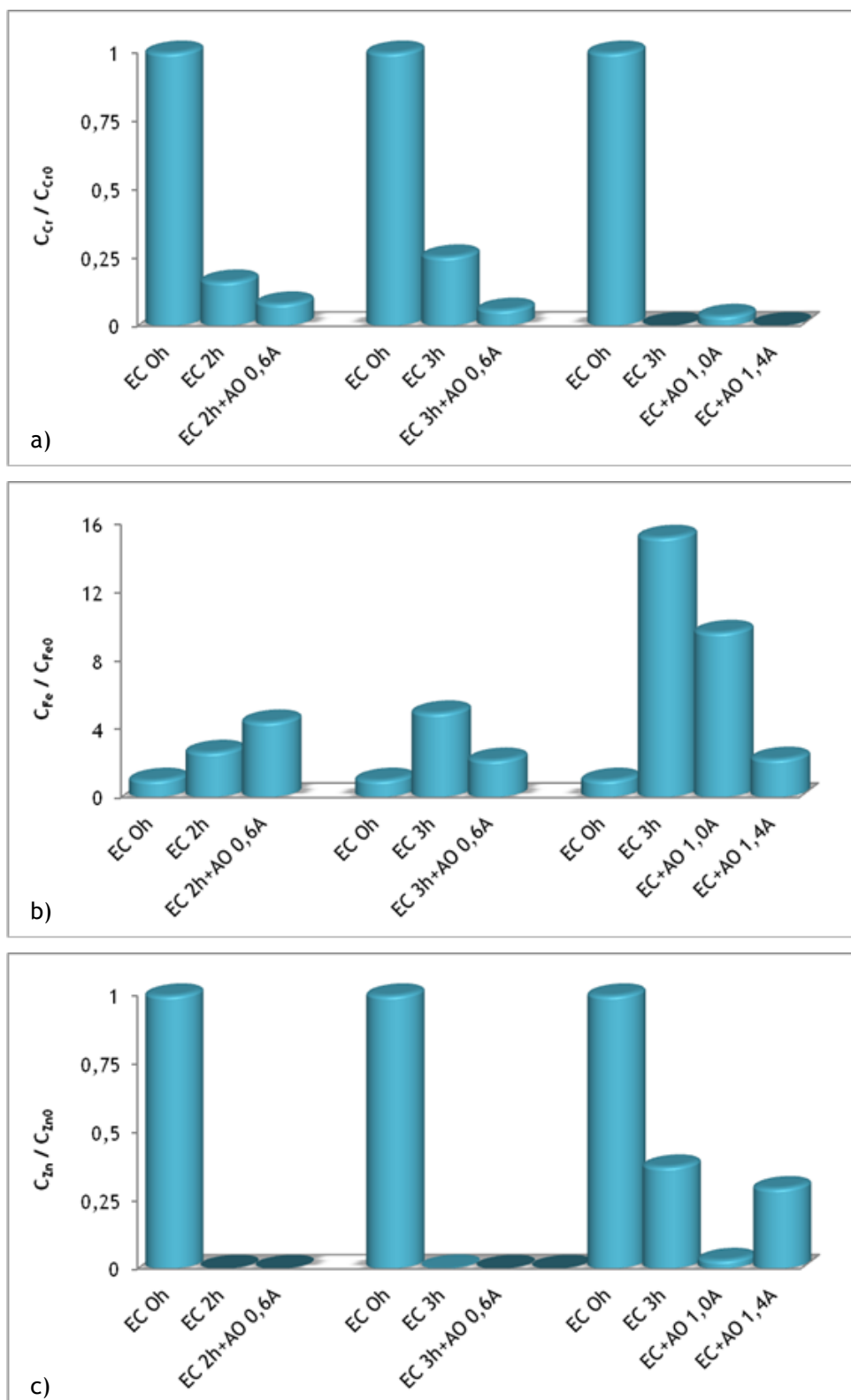


Figura 4.1 - Concentração relativa de (a) crômio, (b) ferro e (c) zinco das amostras de lixiviado submetidas a diferentes tratamentos de EC e EC seguida de OA

A observação da Tabela 4.1 e da figura 4.1 permite retirar as seguintes conclusões:

- Para os ensaios em que só foi efectuada electrocoagulação, a quantidade de ferro presente nas amostras no final dos ensaios é superior quando a electrocoagulação teve a duração de 3 h. Este aspecto mostra que uma parte do ferro que se está a oxidar no ânodo e, portanto, a passar para a solução, não é usada no processo de coagulação, acumulando em solução ao longo do ensaio.
- Em relação às variações de crómio e zinco para os ensaios em que também só foi efectuada electrocoagulação, observou-se uma maior remoção também no caso em que a EC foi de 2 h, facto para o qual não se encontra explicação, a não ser a heterogeneidade da amostra. Outro facto que pode interferir nos casos do crómio e do zinco, é que o material de ânodo, supostamente ferro puro, pode estar contaminado com aqueles metais, fazendo com o resultado final ao fim de 3 h seja ligeiramente superior ao de 2 h. Outro aspecto a ter em conta neste comportamento aparentemente anómalo para o crómio pode estar relacionado com os diferentes estados de oxidação que ele pode adquirir e que se podem alterar ao longo do tempo de electrocoagulação.
- Nos casos em que foram realizadas electrocoagulações seguidas de oxidação anódica a 0,6 A, as quantidades de ferro, crómio e zinco nas amostras finais é sempre menor nos casos em que a EC foi de 3 h. Isto indica que, apesar de haver mais ferro em solução ao fim de 3 h do que de 2 h de EC, o facto de haver menos matéria orgânica em suspensão quando a EC é de 3 h leva a que a posterior eliminação dos metais, por redução catódica, durante a OA, se faça mais facilmente, resultando em soluções finais menos contaminadas.
- Em relação aos ensaios de EC de 3 h seguido de OA de 8 h, realizada a diferentes intensidades de corrente (0,6, 1 e 1,4 A) verificou-se que:
 - i) o aumento da intensidade de corrente durante a OA provoca uma clara redução nas quantidades finais de ferro e de crómio em solução;
 - ii) em relação ao zinco, o aumento da intensidade de corrente durante a OA dificulta a sua remoção.Os diferentes comportamentos para os vários metais devem estar relacionados com o potencial a que acontece a sua deposição catódica.
- Quanto ao ensaio em que só se efectuou OA, foi possível constatar que esta operação, para além de remover eficientemente a carga orgânica, é eficaz na remoção de ferro e de zinco, por redução catódica.

4.2 Teor de Metais durante o Tratamento de Lixiviados por Electrocoagulação

O tratamento de electrocoagulação com ânodos de ferro consumíveis dá origem a iões ferrosos no seio do lixiviado que está a ser tratado. Em solução, os iões ferrosos electrogerados hidrolisam e, dependendo do pH do meio, formam-se diferentes hidróxidos poliméricos. Os hidróxidos poliméricos são excelentes agentes coagulantes, pois possuem uma elevada afinidade para colóides, partículas em suspensão e espécies iónicas, formando flocos que podem ser removidos por sedimentação e/ou flotação (Liu *et al.*, 2010). Assim, com o objectivo de compreender o comportamento do ferro durante a electrocoagulação, bem como a influência do pH inicial do lixiviado, foi monitorizada a variação da concentração de ferro no tempo, em ensaios realizados com amostras de lixiviado a pH natural (8,5) e a pH 6.

Os ensaios usados para a monitorização do teor em ferro foram efectuados em sistema descontínuo, sem agitação, sendo a densidade de corrente aplicada de 2,5 A e a duração do ensaio de 3 h. Tal como já referido, foram efectuados ensaios usando o lixiviado sem qualquer correcção de pH, isto é, a pH natural de 8,5 e com correcção de pH, ou seja, a pH 6. Os resultados obtidos do teor em ferro de todos os ensaios realizados usando a estratégia descrita na secção 3.4.1 são apresentados na figura 4.2. Nesta figura apresentam-se também os valores da condutividade lidos para as amostras recolhidas ao longo do tempo, pois este parâmetro é fortemente influenciado pela concentração de iões ferro em solução.

Pela análise da figura 4.2, verifica-se que, para o ensaio realizado a pH inicial natural a concentração de ferro, resultante das análises de absorção atómica de chama, apresenta uma variação cíclica ao longo do processo de electrocoagulação. Estas flutuações são devidas aos ciclos consecutivos de formação de hidróxido de ferro e posterior precipitação da matéria suspensa/dissolvida do lixiviado. Um comportamento semelhante foi já relatado na literatura para um trabalho em que os iões ferro eram fornecidos à solução na forma de limalha de ferro (Martins *et al.*, 2012). Como consequência da eficiência do processo não ser completa, i.e., nem todo o ferro dissolvido anodicamente ser usado no processo de electrocoagulação, observa-se no final do processo de um aumento do teor de ferro em solução face à concentração inicial.

Em relação ao ensaio realizado a pH inicial de 6, os ciclos de formação de hidróxido de ferro e posterior precipitação da matéria coloidal são mais curtos, podendo ser observados 3 ciclos de aumento/decrésimo da concentração do ferro face aos dois observados no ensaio realizado a pH natural. Isto pode significar que a pH natural há a formação de um menor número de núcleos de coagulação, ficando a matéria orgânica com menos núcleos para se distribuir, dando assim origem a flocos maiores. Por outro lado, se a pH 6 o número de núcleos for superior, vão-se formar mais flocos, mas de menores dimensões, não se

verificando quedas tão drásticas na concentração de ferro aquando do ciclo de precipitação da matéria coloidal. Uma explicação para este facto pode ser a da dissolução extra dos eléctrodos a pH 6, resultantes do efeito ácido. Esta justificação explica também a concentração final de ferro superior observada no ensaio realizado a pH 6.

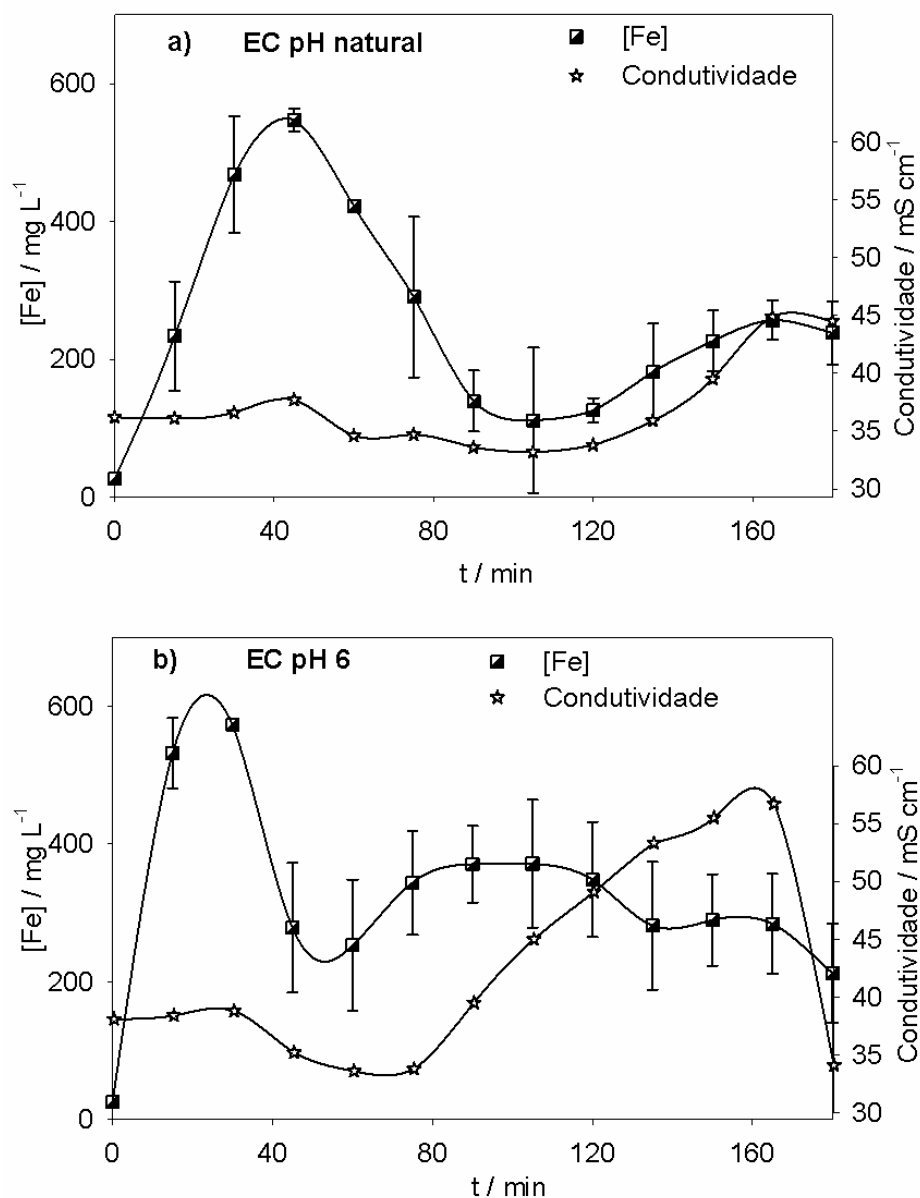


Figura 4.2 - Variação da concentração de ferro e da condutividade ao longo de 3 h de ensaio de EC: pH inicial (a) natural (8,5) e (b) pH 6, com uma intensidade de corrente aplicada de 2,5 A.

A Figura 4.2 mostra ainda que a evolução da condutividade ao longo do tempo segue a concentração de ferro, em ambos os ensaios realizados em condições de pH diferentes.

Nos ensaios de electrocoagulação foi também realizada a monitorização do teor de crómio e de zinco ao longo das 3 horas dos ensaios realizados nas mesmas condições dos usados para

monitorizar os teores em ferro. Os resultados obtidos para o teor em crómio e em zinco em todos os ensaios realizados são apresentados na figura 4.3.

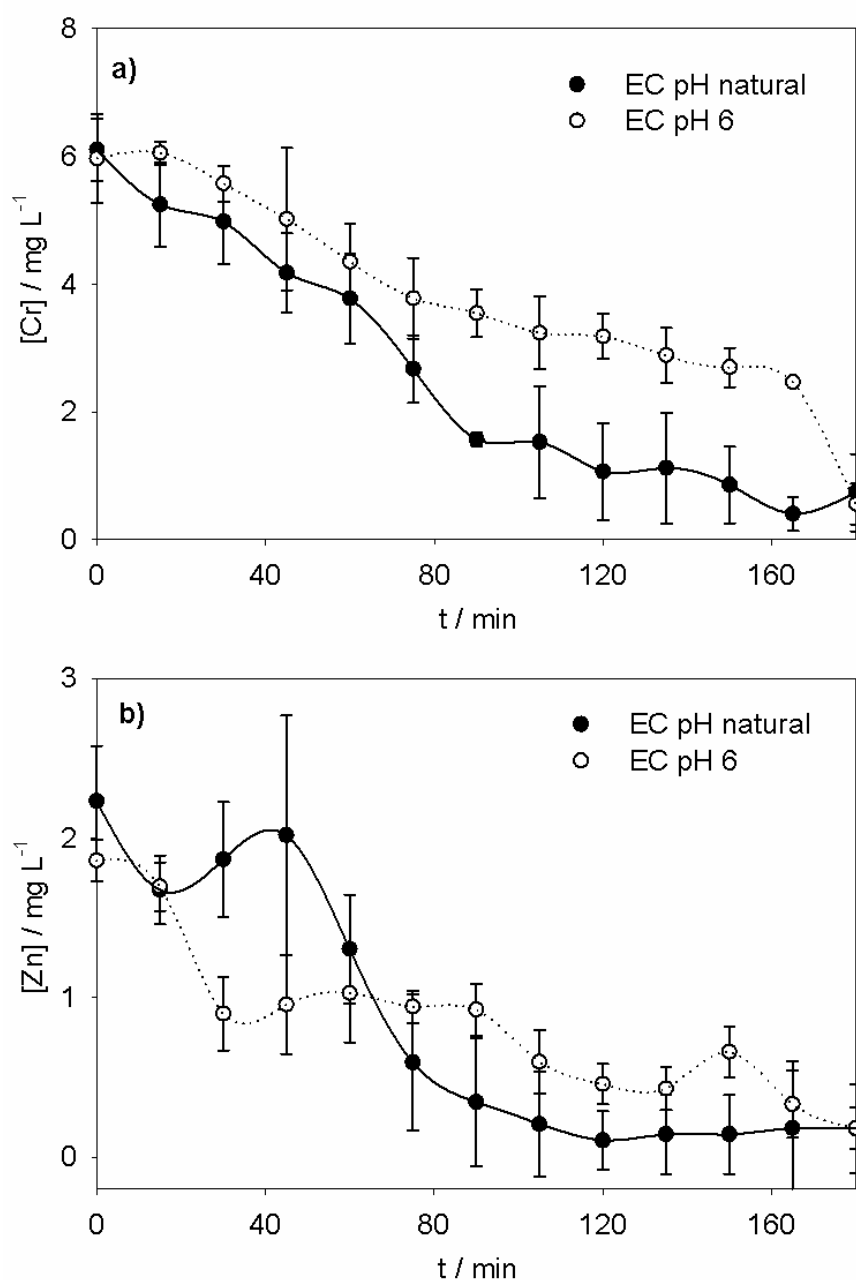


Figura 4.3 - Variação da concentração de (a) crómio e de (b) zinco ao longo de 3 h de ensaio de EC a pH inicial natural (8,5) e pH 6, com uma intensidade de corrente aplicada de 2,5 A.

Pela análise da figura 4.3 a) verifica-se que a concentração de crómio diminui ao longo do tempo de electrocoagulação, sendo a sua remoção sempre superior a 70%. Em relação à variação da concentração de zinco (figura 4.3 b), observam-se aumentos e decréscimos irregulares ao longo do tempo de electrocoagulação. Estas variações estão associadas quer a possíveis erros experimentais, relacionados com a recolha da amostra, que é uma suspensão, quer ao facto de o material de ânodo poder conter algum zinco na sua matriz. Contudo,

verifica-se que a total remoção deste metal se alcança em alguns dos ensaios, nos outros ensaios as remoções foram sempre superiores a 55%.

Os resultados da variação das concentrações de crómio e zinco durante a EC mostraram uma diminuição na concentração de ambos os metais ao longo do ensaio. Esta redução deve-se à precipitação, em simultâneo com a formação de flocos, e devido à redução no cátodo, com correspondente deposição dos metais sobre a sua superfície.

4.3 Variação do Teor de Metais durante o Tratamento por Oxidação Anódica

Os ensaios de oxidação anódica foram efectuados em sistema descontínuo, com recirculação, sendo o caudal de recirculação de 75 L/h. A duração dos ensaios foi de 8 horas e a intensidade de corrente aplicada foi 1 A, tendo-se recolhido amostras de 2 em 2 horas.

Os resultados obtidos para a monitorização da evolução de concentração de ferro, crómio e zinco durante a aplicação de processos de oxidação anódica estão apresentados na figura 4.4. Verifica-se que a concentração de ferro (Figura 4.4 (a)) diminui ao longo do tempo de oxidação anódica, sendo a sua remoção de 85% ao fim das 8 h de ensaio. A concentração de zinco (Figura 4.4 (c)) também diminui gradualmente, verificando-se que com a aplicação deste método se conseguem remoções de zinco de cerca de 69%.

Em relação à concentração de crómio (figura 4.4 (b)), observa-se uma ligeira diminuição ao longo do tempo de oxidação anódica, não sendo este decréscimo significativo. Aparentemente, este método não é eficiente na remoção deste metal, pois apenas se conseguiram remoções de cerca de 6%. Este facto pode estar relacionado com o potencial do cátodo, que pode não ser adequado para a sua redução à forma metálica. Assim, torna-se necessário recorrer a outro método de tratamento mais eficaz, como é o caso da electrocoagulação, que se verificou ser um método bastante eficiente na remoção deste metal.

Pela análise da figura 4.4 (d), verifica-se um decréscimo da condutividade ao longo do processo de oxidação anódica. Em geral, durante a oxidação anódica de matéria orgânica observa-se um aumento da condutividade devido à formação de moléculas menores e, portanto, com maior mobilidade. O facto de se formarem ácidos carboxílicos de cadeia curta, com possibilidade de ionizarem, dando origem ao ião H^+ , com condutividade muito elevada, contribui para o aumento que se costuma observar. Contudo, neste caso observou-se, em geral, uma redução da condutividade que só pode estar relacionada com a remoção dos iões metálicos, inicialmente em solução, e que são removidos por deposição catódica.

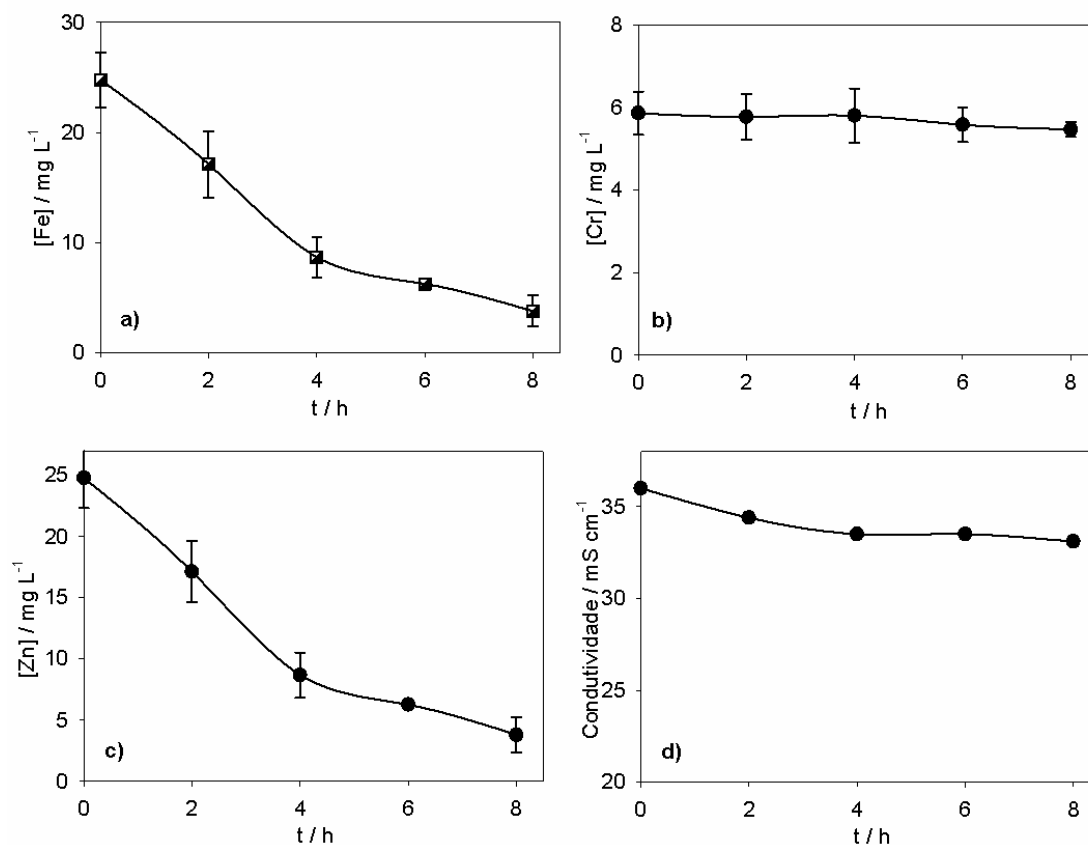


Figura 4.4 - Variação da concentração de (a) ferro, (b) crómio, (c) zinco e (d) condutividade ao longo do tempo de ensaio de AO; Lixiviado com pH inicial natural (8,5), intensidade de corrente aplicada de 1 A.

4.4 Variação do Teor de Metais e de CQO durante os Tratamentos Combinados

Nos ensaios combinados as amostras foram submetidas a uma electrocoagulação, durante 3 h, seguindo-se uma oxidação anódica, com a duração de 8 h. Os dois processos foram efectuados a densidade de corrente constante, que foi de 2,5 A para a electrocoagulação e de 0,6 A para a oxidação anódica.

Os resultados obtidos na monitorização de metais durante a aplicação dos processos electroquímicos combinados estão apresentados nas figuras 4.5 a 4.8. Estas figuras incluem uma primeira parte relativa à electrocoagulação, cujos resultados já foram discutidos no subcapítulo 4.2. A parte destas curvas referente à oxidação anódica refere-se aos resultados obtidos com as suspensões provenientes da electrocoagulação, e são, portanto, distintos dos resultados obtidos quando a amostra de lixiviado tal qual foi apenas submetida a oxidação anódica (apresentados no subcapítulo 4.3).

Em relação à remoção do crómio (figura 4.5), os melhores resultados foram obtidos para o ensaio em que a electrocoagulação foi realizada a pH 6, pois para além da remoção de crómio ser mais regular, os valores encontrados para a amostra final são menores. Este facto pode estar relacionado com diferentes estados de oxidação do crómio após os ensaios de electrocoagulação realizados a diferentes valores de pH.

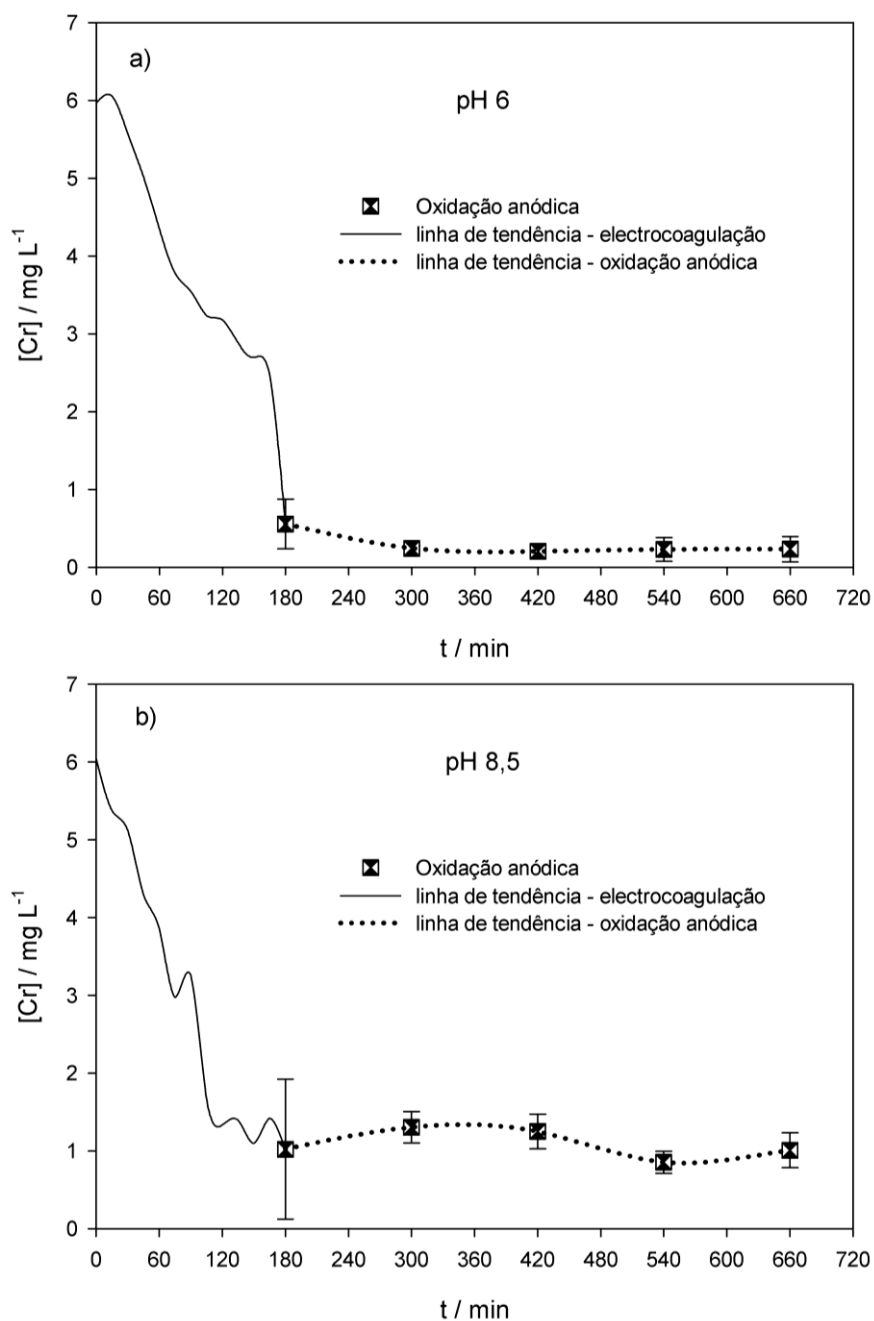


Figura 4.5 - Variação da concentração de crómio ao longo do tempo dos ensaios combinados de 3h de EC, com uma intensidade de corrente aplicada de 2,5 A, seguido de 8h de AO, com uma intensidade de corrente aplicada de 1 A. Pré-tratamento de EC realizado: (a) pH inicial 6 e (b) pH natural (8,5)

Em relação à remoção do ferro (Figura 4.6), o pré-tratamento de electrocoagulação não parece afectar significativamente a sua remoção durante a oxidação anódica. Efectivamente, as remoções finais são idênticas e o comportamento ao longo do ensaio de oxidação anódica também, verificando-se uma remoção inicial muito elevada, durante as 2 primeiras horas de oxidação anódica, seguida de um patamar em que a concentração de ferro permanece praticamente constante. Este aspecto pode estar relacionado com o facto de durante a oxidação anódica o pH da solução tender para ácido, o que provoca a dissolução do ferro depositado por redução catódica.

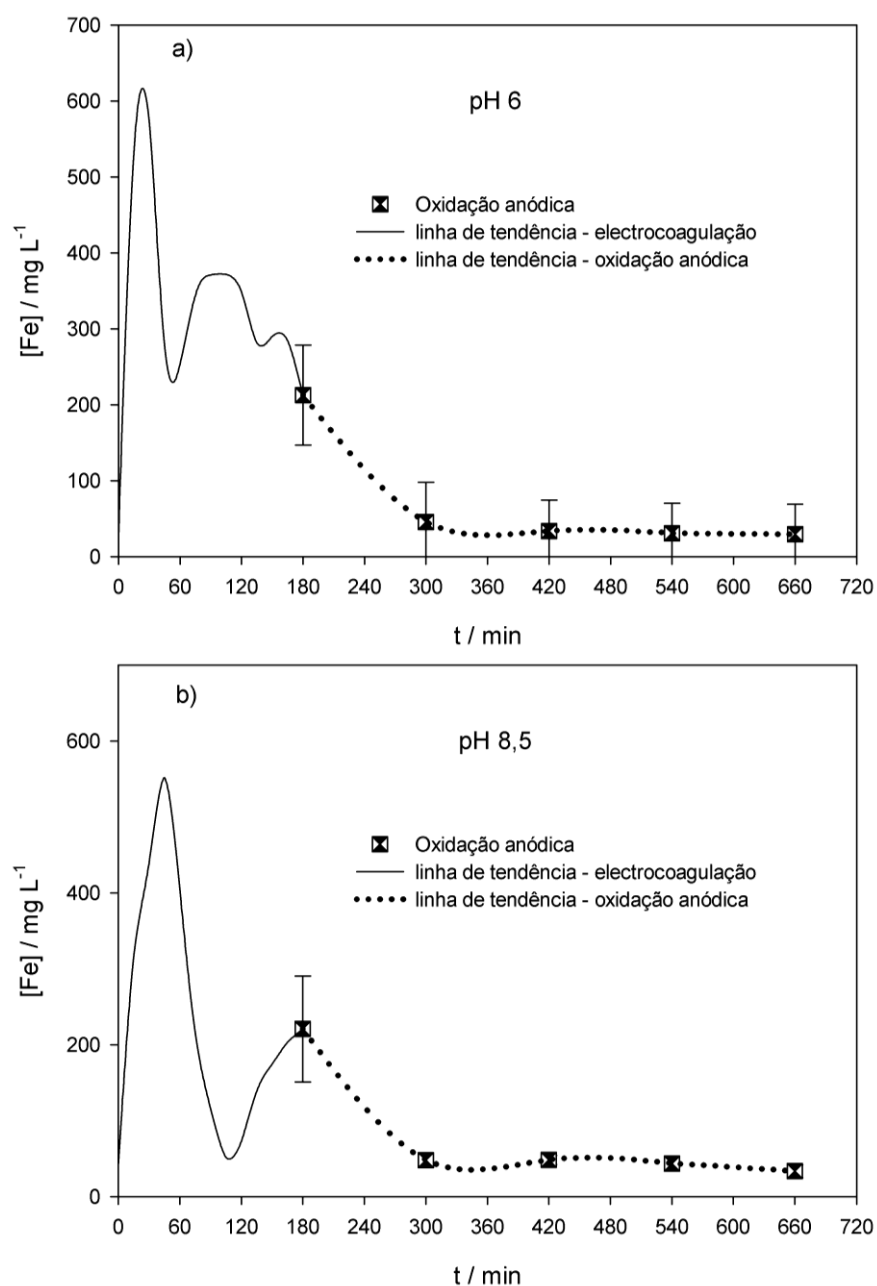


Figura 4.6 - Variação da concentração de ferro ao longo do tempo dos ensaios combinados de 3 h de EC, com uma intensidade de corrente aplicada de 2,5 A, seguido de 8 h de AO, com uma intensidade de corrente aplicada de 1 A. Pré-tratamento de EC realizado: (a) pH inicial 6 e (b) pH natural (8,5)

Quanto ao zinco (figura 4.7), que durante a electrocoagulação apresenta uma variação na concentração muito irregular, e cujas causas prováveis já foram apontadas, sofre uma remoção quase total durante a oxidação anódica, para os pré-tratamentos realizados quer a pH 6 quer a pH natural. Contudo, no ensaio realizado a pH 6 observa-se um aumento da sua concentração durante a fase inicial da oxidação anódica, que pode ser provocado pela redissolução de alguns colóides que não foram removidos após a electrocoagulação e que podem estar contaminados com zinco.

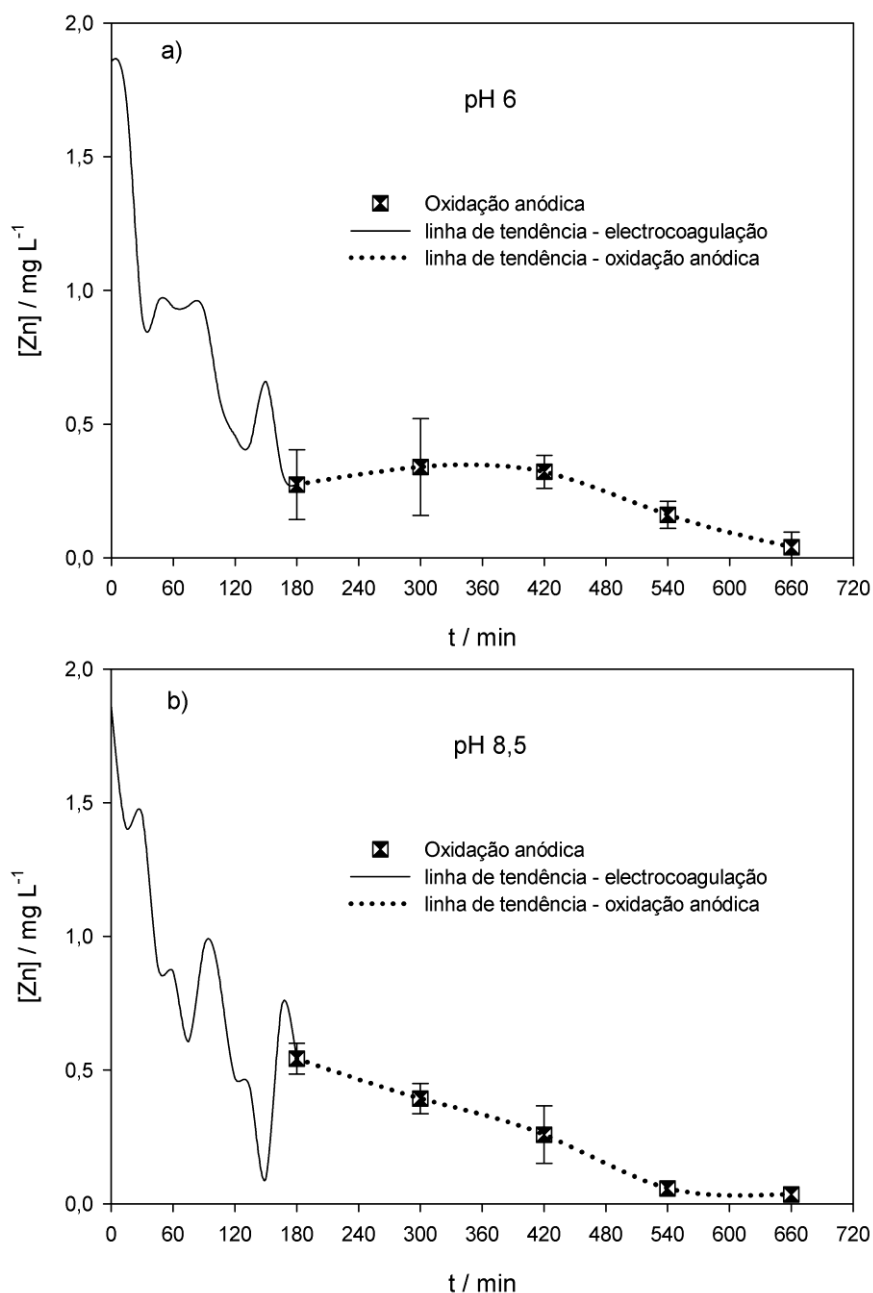


Figura 4.7 - Variação da concentração de zinco ao longo do tempo dos ensaios combinados, de 3 h de EC, com uma intensidade de corrente aplicada de 2,5 A, seguido de 8 h de AO, com uma intensidade de corrente aplicada de 1 A. Pré-tratamento de EC realizado: (a) pH inicial 6 e (b) pH natural (8,5)

Na figura 4.8 comparam-se as variações da concentração de ferro para os dois pré-tratamentos de electrocoagulação diferentes com as remoções da CQO ao longo de todo o tratamento combinado de electrocoagulação seguido de oxidação anódica. Após 3h de electrocoagulação, para pH 6 e pH natural (8,5), a remoção de CQO foi, respectivamente, 41% e 45%, e após a oxidação anódica, a remoção de CQO foi superior a 77%, em ambos os casos. Assim, verifica-se que, com este tratamento é possível remover cargas orgânicas muito elevadas - cerca de 9 g/L de CQO durante a electrocoagulação e 8.5 g/L durante a oxidação anódica - praticamente sem aumentar a concentração em ferro na amostra final quando comparada com a amostra inicial.

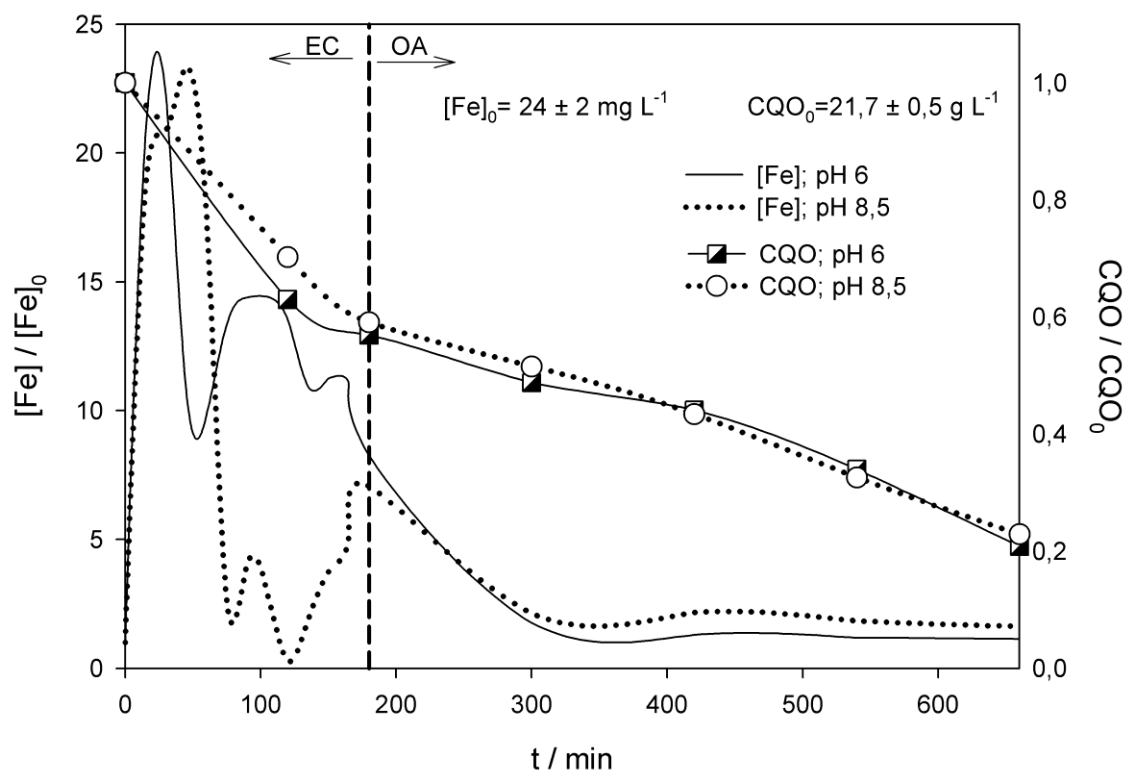


Figura 4.8- Variação das concentrações relativas de ferro e dos valores de CQO relativos ao longo do tempo dos ensaios combinados, de 3 h de EC, com uma intensidade de corrente aplicada de 2,5 A, seguido de 8 h de AO, com uma intensidade de corrente aplicada de 1 A. Pré-tratamento de EC realizado: (a) pH inicial 6 e (b) pH natural (8,5)

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas Futuras

No presente trabalho estudou-se a variação da concentração de metais pesados durante o tratamento de lixiviados por processos electroquímicos. A variação de metais foi seguida por espectrofotometria de absorção atómica com chama, tendo sido estudado o efeito da electrocoagulação com eléctrodos de ferro consumíveis, o efeito da oxidação anódica com eléctrodo de BDD como ânodo e, o efeito da combinação dos métodos de electrocoagulação e oxidação anódica. No estudo da determinação do teor de metais em amostras de lixiviados tratados por processos electroquímicos, podem retirar-se as seguintes conclusões:

- Os resultados da variação das concentrações de crómio e zinco durante a EC mostraram uma diminuição na concentração de ambos os metais ao longo do ensaio, tendo-se alcançado em todos os ensaios remoções superiores a 70% para o crómio e a 55% para o zinco. Esta redução deve-se à precipitação dos iões metálicos, em simultâneo com a formação de flocos, e também devido à sua redução no cátodo, com correspondente deposição dos metais sobre a sua superfície.
- As flutuações de ferro observadas ao longo dos ensaios de EC são devidas aos ciclos consecutivos de formação de hidróxido de ferro e posterior precipitação da matéria suspensa/dissolvida do lixiviado. A pH 6 não se verificam quedas tão drásticas na concentração de ferro aquando do ciclo de precipitação da matéria coloidal, sendo a concentração final de ferro superior no ensaio realizado a pH 6.
- A evolução da condutividade ao longo do tempo segue a concentração de ferro, em ambos os ensaios realizados em condições de pH inicial diferentes.

Do estudo do efeito da oxidação anódica, destacam-se as seguintes conclusões:

- A concentração de ferro diminui ao longo do tempo de oxidação anódica, sendo a sua remoção de 85% ao fim das 8 h de ensaio. A concentração de zinco também diminui gradualmente, verificando-se que com a aplicação deste método se conseguem remoções de zinco de cerca de 69%.
- Em relação à concentração de crómio, observa-se uma ligeira diminuição ao longo do tempo de oxidação anódica, não sendo este decréscimo significativo. Aparentemente, este método não é eficiente na remoção deste metal, pois apenas se conseguiram remoções de cerca de 6%.

Do estudo do efeito do tratamento electroquímico combinado (EC + OA), destacam-se as seguintes conclusões:

- Em relação à remoção do crómio, os melhores resultados foram obtidos para o ensaio em que a electrocoagulação foi realizada a pH 6, pois para além da remoção de crómio ser mais regular, os valores encontrados para a amostra final são menores.
- Em relação à remoção do ferro, o pré-tratamento de electrocoagulação não parece afectar significativamente a sua remoção durante a oxidação anódica. Com este tratamento é possível remover cargas orgânicas muito elevadas - cerca de 9 g/L de CQO durante a electrocoagulação e 8,5 g/L durante a oxidação anódica
- Quanto ao zinco, que durante a electrocoagulação apresenta uma variação na concentração muito irregular, sofre uma remoção quase total durante a oxidação anódica, tanto para os pré-tratamentos realizados a pH 6 como a pH natural.

Para finalizar, e na sequência do trabalho desenvolvido, numa perspectiva de o completar, sugerem-se as seguintes perspectivas de trabalhos futuros:

- Para alguns metais, como é o caso do crómio, poderá ter interesse a determinação do(s) estado(s) de oxidação em que eles se encontram nas amostras de lixiviado, para uma melhor compreensão da sua remoção por via electroquímica.
- A avaliação do teor de outros metais pesados tóxicos, presentes em lixiviados, como poderá ser o caso do cádmio, arsénio e do mercúrio, que requerem para a sua determinação a utilização de instrumentação com maior sensibilidade.

Referências Bibliográficas

- Abbas, A. A.; Jingsong, G.; Ping, L. Z.; Ya, P. Y.; Al-Rekabi, W. S.; *Review on landfill leachate treatments*; Journal of Applied Sciences Research, **5**, 534-545, 2009
- Afsharnia, M.; Torabian, A.; Mousavi, G. R.; Abduli, M. A.; *Landfill leachate treatment by sono-evaporation*; Desalination and Water Treatment, **48**, 344-348, 2012
- Anglada, Á.; Urtiaga, A.; Ortiz, I.; *Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications*; Emerging Technologies, **8**, 1747-1755, 2009
- Anglada, Á.; Urtiaga, A.; Ortiz, I.; Mantzavinos, D.; Diamadopoulos, E.; *Boron-doped Diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products*; Water Research, **45**, 828-838, 2010
- Atmaca, E.; *Treatment of landfill leachate by using electro-fenton method*; Journal of Hazardous Materials, **163**, 109-114, 2009
- Aziz, S. Q.; Aziz, H. A.; Yousoff, M. S.; Bashir, M. J. K.; Umar, M.; *Leachate characterization in semi-aerobic sanitary landfills: A comparative study*; Journal of Environmental Management, **91**, 2608-2614, 2010
- Bashir, M. J. K.; Isa, M. H.; Kutty, S. R. M.; Awang, Z. B.; Aziz, H. A.; Mohajeri, S.; Farooqi, I. H.; *Landfill leachate treatment by electrochemical oxidation*; Waste Management, **29**, 2534-2541, 2009
- Baun, D. L.; Christensen, T.H.; *Speciation of heavy metals in landfill leachate: a review*; Waste Management and Research, **22**, 3-23, 2004
- Bertazzoli, R.; Pelegrini, R.; *Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico*; Química Nova, **25**, 477-482, 2002
- Cabeza, A.; Primo, Ó.; Urtiaga, A. M.; Ortiz, I.; *Definition of a clean process for the treatment of landfill leachates integration of electrooxidation and ion exchange technologies*; Separation science and Technology, **42**, 1585-1596, 2007
- Çeçen, F.; Gürsoy, G.; *Biosorption of heavy metals from landfill leachate onto activated sludge*; Journal of Environmental Science and Health A, **6**, 987-998, 2001
- Chen, G.; *Electrochemical technologies in wastewater treatment*; Separation and Purification Technology, **38**, 11-41, 2004
- Chen, J. P.; Lim, L. L.; *Recovery of precious metals by an electrochemical deposition method*; Chemosphere, **60**, 1384-1392, 2005
- Chiang, L.; Chang, J.; Wen, T.; *Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate*; Water Research, **29**, 671-678, 1995
- Christensen, T. H.; Kjeldsen, P.; *Composition of leachate from old landfill in Denmark*; Waste Management and Research, **3**, 249-256, 1989
- Christensen, T. H.; Kjeldsen, P.; Bjerg, P. L.; Jensen, D. L.; Christensen, J. B.; Baun, A.; Albrechtsen, H.; Heron, G.; *Biogeochemistry of landfill leachate plumes*; Applied Geochemistry, **16**, 659-718, 2001

Chu, Y.; Zhang, Q.; Xu, D.; *Advanced treatment of landfill leachate from a sequencing batch reactor (SBR) by electrochemical oxidation process*; Journal of Environmental Engineering and Science, **7**, 627-633, 2008

Comninellis, C.; *Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment*; Electrochimica Acta, **39**, 1857-1862, 1994

Decreto-Lei n.º 488/85, de 25 de Novembro, *Diário da República*; Série I, nº 271, 3905-3907; 1985

Decreto-Lei n.º 310/95, de 20 de Novembro, *Diário da República*; Série I-A, nº 268, 7120-7124; 1995

Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 de Setembro, *Diário da República*; Série I-A, nº 208, 4775-4780; 1997

Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, *Diário da República*; Série I-A, nº 176, 3676-3722; 1998

Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 de Maio, *Diário da República*; Série I-A, nº 119, 4680-4699; 2002

Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro, *Diário da República*; Série I, nº 271, 6526-6545; 2006

Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de Agosto, *Diário da República*; Série I, nº 153, 5170-5198; 2009

Deng, Y.; Englehardt, J. D.; *Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment*; Waste Management, **27**, 380-388, 2007

Enache, T. A.; Chiorcea-Paquin, A. M.; Fatibello-Filho, O.; Oliveira-Brett, A. M.; *Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode*; Electrochemistry Communications, **11**, 1342-1345, 2009

Fernandes, A.; Pacheco, M. J.; Ciriaco, L.; Lopes, A.; *Anodic oxidation of a biologically treated leachate on a boron-doped diamond anode*; Journal of Hazardous Materials, **199-200**, 82-87, 2011

Frascari, D.; Bronzini, F.; Giordano, G.; Tedioli, G.; Nocentini, M.; *Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill*; Chemosphere, **54**, 335-343, 2004

Eaton, A.; Clesceri, L.; Rice, E.; Greenberg, A.; Franson, M. A.; *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 21ed., American Public Health Association, Washington, 2005

Guo, J.; Abbas, A. A.; Chen, Y.; Liu, Z.; Fang, F.; Chen, P.; *Treatment of landfill leachate using a combined stripping, fenton, SBR and coagulation process*; Journal of Hazardous Materials, **178**, 699-705, 2010

Ilhan, F.; Kurt, U.; Apaydin, O.; Gonullu, M. T.; *Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes*; Journal of Hazardous Materials, **154**, 381-389, 2008

Ilhara, I.; Kanamura, K.; Shimada, E.; Watanabe, T.; *High gradient magnetic separation combined with electrocoagulation and electrochemical oxidation for the treatment of landfill leachate*; IEEE Transactions on Applied Superconductivity, **14**, 1558 - 1560, 2004

Jensen, D. L.; Christensen, T. H.; *Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills*; Water Research, **33**, 2139-2147, 1999

Jiménez, L.; Alzaga, R.; Bayona, J. M.; *Determination of organic contaminants in landfill leachates: A review*; International Journal of Environmental Analytical Chemistry, **82**, 415-430, 2002

Karwoska, B.; *Optimization of metals ion extraction from industrial wastewater sludge with chelating agents*; Archives of Environmental Protection, **38**, 15-21, 2012

Kheradmand, S.; Karimi-Jashni, A.; Sartaj, M.; *Treatment of municipal landfill leachate using a combined anaerobic digester and activated sludge system*; Waste Management, **30**, 1025-1031, 2010

Khoufi, S.; Firas, F.; Sami, S.; *Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes*; Journal of Hazardous Materials, **142**, 58-67, 2007

Kjeldsen, P.; Barlaz, M. A.; Rooker, A. P.; Baun, A.; Ledin, A.; Christensen, T. H.; *Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review*; Critical Reviews in Environmental Science and Technology, **32**, 297-336, 2002

Kulikowska, D.; Klimiuk, E.; *The effect of landfill age on municipal leachate composition*; Bioresource Technology, **99**, 5981-5985, 2007

Labanowski, J.; Pallier, V.; Feuillade-Cathalifaud, G.; *Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: application to a stabilized landfill leachate*; Journal of Hazardous Materials, **179**, 166-172, 2010

Lei, Y.; Shen, Z.; Huang, R.; Wang, W.; *Treatment of landfill leachate by combined aged-refuse bioreactor and electro-oxidation*; Water Research, **41**, 2417-2426, 2007

Lema, J. M.; Mendez, R.; Blazquez, R.; *Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review*; Water, air and Soil Pollution, **40**, 223-250, 1988

Levy, J. Q.; Cabeças, A.; *Resíduos Sólidos Urbanos - princípios e processos*, edição AEPSA, 331; 2006

Li, Y.; Richardson, J. B.; Bricka, R. M.; Niu, X.; Yang, H.; Li, L.; Jiménez, A.; *Leaching of heavy metals from e-waste in simulated landfill columns*; Waste Management, **29**, 2147-2150, 2009

Li, X.; Song, J.; Guo, J.; Wang, Z.; Feng, Q.; *Landfill leachate treatment using electrocoagulation*; Procedia Environmental Sciences, **10**, 1159-1164, 2011

LIPOR - Guia para uma gestão sustentável dos resíduos, Edição para autarcas; 2009

Lin, S.; Chang, C. C.; *Treatment of landfill leachate by combined electro-fenton oxidation and sequencing batch reactor method*; Water Research, **34**, 4243-4249, 2000

Linde, K.; Jonsson, A.; Wimmerstedt, R.; *Treatment of three types of landfill leachate with reverse osmosis*; Desalination, **101**, 21-30, 1995

Liu, H.; Sang, S.; *Study on the law of heavy metal leaching in municipal solid waste landfill*; Environmental Monitoring and Assessment, **165**, 349-363, 2010

Liu, H.; Zhao, X.; Qu, J.; *Electrocoagulation in water treatment*; em Electrochemistry for the environment, editado por Christos Comninellis e Guohua Chen; Springer Verlag, New York; 2010

- Martinez-Huitle, C.A; Brillas, E.; *Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review*; Applied Catalysis B: Environmental, **87**, 105-145, 2009
- Martins, R. C.; Lopes, D. V.; Quina, M. J.; Quinta-Ferreira, R. M.; *Treatment improvement of urban landfill leachates by Fenton-like process using ZVI*; Chemical Engineering Journal, **192**, 219-225, 2012
- McBean, E. A.; Rovers, F. A.; Farquar, G. J.; *Solid waste landfill engineering and design*; Prentice Hall; New Jersey; 1995
- Miller, J. C.; Miller, J. N.; *Statistic for Analytical Chemistry*; 3^a ed; Prentice Hall; Chichester; 1993
- Mohan, N.; Balasubramanian, N.; Basha, C. A.; *Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse*; Journal of Hazardous Materials, **147**, 644-651, 2007
- Mollah, M. Y. A.; Morkovsky, P.; Gomes, J. A. G.; Kesmez, M.; Parga, J.; Cocke, D. L.; *Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation*; Journal of Hazardous Materials, **114**, 199-210, 2004
- Moraes, P. B.; Bertazzoli, R.; *Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor*; Chemosphere, **58**, 41-46, 2005
- Norma, D.; Fernandes, A.; Pacheco, M. J.; Ciriaco, L.; Lopes, A.; *Electrocoagulation and anodic oxidation integrated process to treat leachate from Portuguese sanitary landfill*; Portugaliae Electrochimica Acta, **3**, 221-234, 2012a
- Norma, D.; Fernandes, A.; Pacheco, M. J.; Ciriaco, L.; Lopes, A.; *Electrocoagulation and anodic oxidation as a complement of biological treatment of sanitary landfill leachate*; Portugaliae Electrochimica Acta, **4**, 281-294, 2012b
- Oman, C. B.; Junestedt, C.; *Chemical characterization of landfill leachates - 400 parameters and compounds*; Waste Management, **28**, 1876-1891, 2008
- Orescanin, V.; Ruk, D.; Kollar, R.; Mikelic, I. L.; Nad, K.; Mikulic, N.; *A combined treatment of the landfill leachate using calcium oxide, ferric chloride and clinoptilolite*; Journal of Environmental Science and Health A, **46**, 323-328, 2011
- Orescanin, V.; Kollar, R.; Ruk, D.; Nad, K.; Mikulic, N.; *A combined CaO/electrochemical treatment of the landfill leachate from different sanitary landfills in Croatia*; Journal of Environmental Science and Health A, **47**, 1749-1758, 2012
- Orkun, M. O.; Kuleyin, A.; *Treatment performance evaluation of chemical oxygen demand from landfill leachate by electro-coagulation and electro-fenton technique*; Environmental Progress and Sustainable Energy, **3**, 59-67, 2011
- Panizza, M.; Brillas, E.; Comninellis, C.; *Application of boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment*; Journal of Environmental Management, **18**, 139-153, 2008
- Panizza, M.; Cerisola, G.; *Application of diamond electrodes to electrochemical processes*; Electrochimica Acta, **51**, 191-199, 2005
- Panizza, M.; Cerisola, G.; *Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants*; Chemical Reviews, **109**, 6541-6569, 2009
- Panizza, M.; Delucchi, M.; Sirés, I.; *Electrochemical process for the treatment of landfill leachate*; Journal of Applied Electrochemistry, **40**, 1721-1727, 2010

- Panizza, M.; Michard, A. P.; Cerisola, G.; Comninellis, C.; *Anodic oxidation of 2-naphtol at boron-doped diamond electrodes*; Journal of Electroanalytical Chemistry, **507**, 206-214, 2001
- PERSU II - Plano Estratégico para os Resíduos Sólido Urbanos 2007-2016; Ministério do ambiente, do ordenamento do território e do desenvolvimento regional; 2007
- Peters, T.; *Purification of landfill leachate with reverse osmosis and nanofiltration*; Desalination, **119**, 289-293, 1998
- Polcaro, A.; Mascia, M.; Palmas, S.; Vacca, A.; *Case studies in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants using BDD*; em *Electrochemistry for the Environment*, editado por Christos Comninellis e Guohua Chen; Springer Verlag, New York; 2010
- PRONACI - Programa Nacional de Qualificação de Chefias Intermédias; Associação Empresarial de Portugal; Ambiente e Energia; 2002
- Rana, P.; Mohan, N.; Rajagopal, C.; *Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes*; Water Research, **38**, 2811-2820, 2004
- Renou, S.; Givaudan, J. G.; Poulain, S.; Dirassouyan, F.; Moulin, P.; *Landfill leachate treatment: review and opportunity*; Journal of Hazardous Materials, **150**, 468-493, 2008
- Tchobanoglous, G.; Theisen, H.; Vigil, S.; *Integrated solid waste management: engineering principles and management issues*; MacGraw-Hill, New York; 1993
- Tsai, C. T.; Lin, S. T.; Shue, Y. C.; Su, P. L.; *Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills*; Water Research, **31**, 3073-3081, 1997
- Umar, M.; Aziz, H. A.; Yusoff, M. S.; *Trends in the use of fenton, electro-fenton and photo-fenton for the treatment of landfill leachate*; Waste Management, **30**, 2113-2121, 2010
- Urtiaga, A.; Rueda, A.; Anglada, Á.; Ortiz, I.; *Integrated treatment of landfill leachates including electrooxidation at pilot plant scales*; Journal of Hazardous Materials, **166**, 1530-1534, 2009
- Veglio, F.; Beolchini, F.; *Removal of metals by biosorption: a review*; Hydrometallurgy, **44**, 301-316, 1997
- Veli, S.; Öztürk, T.; Dimoglo, A.; *Treatment of municipal solid wastes leachate by means of chemical and electro-coagulation*; Separation and Purification Technology, **61**, 82-88, 2008
- Wang, F.; Smith, D.; El-Din, M. G.; *Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment - A review*; Journal Environmental Engineering and Science, **2**, 413-427, 2003
- Wang, Z.; Zhang, Z.; Lin, Y.; Deng, N.; Tao, T.; Zhuo, K.; *Landfill leachate treatment by a coagulation-photooxidation process*; Journal of Hazardous Materials, **95**, 153-159, 2002
- Wisniewski, J.; Robert, D.; Surmacz-Gorska, J.; Miksch, K.; Weber, J. V.; *Landfill leachate treatment methods: A review*; Environmental Chemistry Letters, **4**, 51-61, 2006
- Wu, Y.; Zhou, S.; Chen, D.; Zhao, R.; Li, H.; Lin, Y.; *Transformation of metals speciation in a combined landfill leachate treatment*; Science of the Total Environment, **409**, 1613-1620, 2011
- Xu, J.; Granger, M. C.; Chen, Q.; Strojek, J. W.; Lister, T. E.; Swain, G. M.; *Boron-doped diamond thin-film electrodes*; Analytical Chemistry, **70**, 1502-1510, 1997

Zaggout, F. R.; Ghalwa, N.A.; *Removal of o-nitrophenol from water by electrochemical degradation using a lead oxide/titanium modified electrode*; Journal of Environmental Management, **86**, 291-296, 2008

Zhang, H.; Ran, X.; Wu, X.; Zhang, D.; *Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate using response surface methodology*; Journal of Hazardous Materials, **188**, 261-268, 2011

Zhao, G.; Pang, Y.; Liu, L. Gao, J.; *Highly efficient and energy-saving sectional treatment of landfill leachate with a synergistic system of biochemical treatment and electrochemical oxidation on a boron-doped diamond electrode*; Journal of Hazardous Materials, **179**, 1078-1083, 2010a

Zhao, X.; Qu, J.; Liu, H.; Wang, C.; Xiao, S.; Liu, R.; Liu, P.; Lan, H.; *Photoelectrochemical treatment of landfill leachate in a continuous flow reactor*; Bioresource Technology, **101**, 856-869, 2010b

Ziyang, L.; Bing, D.; Xaioli, C.; Yu, S.; Youcai, Z.; Nanwen, Z.; *Characterization of refuse landfill leachates of three different stages in landfill stabilization process*; Journal of Environmental Sciences, **21**, 1309-1314, 2009

Zouboulis, A. I.; Matis, K. A.; Rousou, E. G.; Kyriakidis, D. A.; *Biosorptive flotation for metal ions recovery*; Water Science and Technology, **43**, 123-129, 2001